



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE UnB - PLANALTINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

SUYÁ MAIA DE SÁ

**ESTUDO DO MECANISMO DE CARREGAMENTO ELÉTRICO
DA SUPERFÍCIE DE NANOPARTÍCULAS DE EDL-MF: UM
MODELO ALTERNATIVO**

BRASÍLIA

2013

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UNB DE PLANALTINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

SUYÁ MAIA DE SÁ

**ESTUDO DO MECANISMO DE CARREGAMENTO ELÉTRICO
DA SUPERFÍCIE DE NANOPARTÍCULAS DE EDL-MF: UM
MODELO ALTERNATIVO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade de Brasília.

ORIENTADOR: PROF. DR. ALEX FABIANO CORTEZ CAMPOS

BRASÍLIA

2013

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UNB DE PLANALTINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

Termo de Aprovação

**“Estudo do Mecanismo de Carregamento Elétrico da
Superfície de Nanopartículas de EDL-MF: Um Modelo
Alternativo”**

Suyá Maia de Sá

Banca Examinadora

Prof. Dr. Alex Fabiano C. Campos
Presidente (FUP/UnB)

Prof. Dr. Francisco Augusto Tourinho
Membro Titular (IQ/UnB)

Dr. Eptácio Pinto Marinho
Membro Titular (CNPq)

“Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu.”

Eclesiastes 3:1

“Porque dele e por ele, e para ele, são todas as coisas; glória, pois, a ele eternamente.”

Romanos 11:36

AGRADECIMENTOS

- Em todos os momentos de nossas vidas temos muito a agradecer a Deus e a pessoas tão importantes que nos auxiliam em nossa caminhada. Quero aqui expressar meus agradecimentos a todos que contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Muito obrigada Senhor por estar sempre ao meu lado. Deus, eu te agradeço por este presente, se consegui passar por tantas etapas devo tudo a Ti.

Agradeço ao meu esposo Jahilson que sempre esteve ao meu lado incentivando e apoiando. Sua força me anima e seu amor me acalma. Muito obrigada por tudo.

Aos meus pais, Paulo e Edinalda, que são meu referencial, que sempre me incentivaram e ainda incentivam fazendo parte da minha vida em todos os momentos. Obrigada por me ensinarem o caminho em que devo andar, por seu amor e carinho.

Agradeço aos meus irmãos Jeremias e Tayná que sempre me apoiaram e auxiliaram. Agradeço a você Gu por sempre estar ao nosso lado.

Muito obrigada a todos os meus familiares. Meus avós João e Terezinha pelo amor e apoio, minhas tias Marly, Celina e Enira, meus tios Luciano, Pompílio e Jairo por serem tão especiais na minha vida. Primos e primas queridos que alegram os meus dias. E aos demais familiares, obrigada por tudo. Agradeço a minha sogra Rosária, meu sogro João e meus cunhados Rossi e Joabe pelo carinho e atenção.

Quero agradecer aos meus amigos que direta ou indiretamente me ajudaram na realização deste trabalho. Companheiros da vida, de estudos, da igreja e de todos os momentos como Elcileide, Shirley, Adriana, Letícia, Iara, Layane, Lourenna, Fátima, Isabella, Thiaguinho, Ícaro e a todos que me ajudaram em oração. Muito obrigada.

Agradeço a todos os professores do mestrado que contribuíram para que este momento fosse real, que compartilharam comigo e com meus colegas de classe o conhecimento já adquirido. Obrigada aos meus colegas por permitirem que crescêssemos juntos.

Quero agradecer ao meu professor orientador Alex Fabiano Cortez Campos que desde a graduação vem me apoiando, auxiliando e que prontamente se dispôs a me orientar na elaboração deste trabalho, oferecendo seu tempo, conhecimento,

paciência e dedicação. Obrigada por me auxiliar com seus ensinamentos na conquista de mais esta etapa na minha vida. Pelas reuniões tão importantes para o desenvolvimento deste trabalho, e por passar horas comigo me ajudando para que obtivesse êxito em minha defesa.

Agradeço a professora Renata Aquino, coordenadora do PPG-CIMA, que sempre esteve presente preocupada em nos ajudar em tudo e buscando a melhor maneira de auxiliar em nosso crescimento.

Aos colegas do GFC-UnB que contribuem para a construção e crescimento de tantos trabalhos. Obrigada pelo conhecimento e dedicação empregados.

Obrigada ao professor Francisco Augusto Tourinho por ser o precursor nesta pesquisa de ferrofluidos no Brasil e por aceitar fazer parte da banca examinadora da minha dissertação contribuído com seus conhecimentos para o meu crescimento.

Obrigada ao doutor Eritácio Pinto Marinho por também aceitar fazer parte da minha banca examinadora e por contribuir com seu conhecimento para o trabalho.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

Aos funcionários da secretaria de pós-graduação que sempre estiveram prontos e preocupados em nos auxiliar e proporcionar um melhor desenvolvimento nesta etapa de nossas vidas.

Agradeço também aos demais professores e funcionários da Faculdade UnB Planaltina – FUP pelo auxílio e apoio em tudo.

Muito obrigada a todos que fizeram parte dessa conquista.

RESUMO

A determinação da densidade superficial de carga é um tema de grande interesse na ciência coloidal. No caso de fluidos magnéticos com dupla camada elétrica (EDL-MF), o carregamento da superfície resulta da protonação/desprotonação de sítios na superfície dos nanocristais e, portanto, pode ser ajustado pelo pH do meio. Na última década, a partir de um método potenciométrico-condutimétrico (MPC) baseado em titulações simultâneas, foi proposta uma metodologia para o cálculo da concentração dos sítios superficiais carregados de nanopartículas de EDL-MF e caracterizar sua a pH-dependência com o modelo de 2-pK. Neste trabalho, propomos um modelo alternativo para determinar a densidade superficial de carga estrutural de nanopartículas de EDL-MF, que combina os princípios da titulação em massa e do MPC. Nesta abordagem, denominada Método Potenciométrico-Condutimétrico Modificado (MPCM), realizamos titulações potenciométricas-condutimétricas simultâneas em amostras de EDL-MF a partir de meio ácido ($\text{pH} = 2,0$). Em seguida, na região de titulação da superfície da partícula, deduzimos a quantidade de sítios protonados/desprotonados a partir do balanço de massa medindo-se a concentração dos íons hidrônio remanescentes na dispersão após cada adição de titulante. Os resultados do valor de saturação da densidade de carga de superfície obtidos com o MPCM estão em boa concordância com o do MPC. Além disso, a pH-dependência da carga de superfície determinada usando o MPCM é mais realista em comparação com o MPC, uma vez que não requer o estado de equilíbrio para o processo de transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão.

ABSTRACT

The surface charge determination is a topic of outstanding interest in the colloid science. In the case of electric double layered magnetic fluids (EDL-MF), the surface charging arises from protonation/deprotonation equilibria on the nanocrystal surface and therefore can be tuned by the pH of the medium. In the last decade, from a potentiometric-conductimetric method (PCM) based on simultaneous titrations it has evidenced that EDL-MF behaves as a mixture of strong and weak diprotic acids. The former is related to the colloid bulk solution, and the latter is associated to the particle surface. The concentration of the charged surface sites was achieved using the mass balance. Then, by using a 2- pK model it has been possible to determine the pH dependence of the surface charge density. In this work we propose an alternative model to determine of the structural surface charge density of EDL-MF nanoparticles which combines the principles of the mass titration [2] and the PCM. In this approach, called Modified Potentiometric-Conductimetric Method (MPCM), we perform simultaneous potentiometric-conductimetric titrations of the EDL-MF samples starting from acidic medium ($pH = 2.0$). Then, in the region of the particle surface titration, we deduce the amounts of surface adsorbed/desorbed protons from the material balance measuring the concentration of hydronium ions remaining in dispersion after each addition of titrant. The results of the saturation value of the surface charge density obtained with the MPCM are in very good agreement with that of PCM. Moreover, the pH -dependence of the surface charge determined using the MPCM is more realistic compared with the PCM since it does not require the equilibrium state for the surface protonation/deprotonation process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Representação geral da dupla camada elétrica.....	5
Figura 1.2	Modelo da dupla camada de <i>Helmholtz-Perrin</i>	6
Figura 1.3	Representação de dupla camada elétrica, segundo o modelo de <i>Stern-Grahame</i>	7
Figura 1.4	Relação da temperatura com a magnetização de um material ferromagnético. Acima da <i>Temperatura de Curie</i> T_C , torna-se material paramagnético.....	11
Figura 1.5	Representação dos interstícios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio; os ânions oxigênio são representados por \bullet , os cátions metálicos nos sítios A por \bullet e os cátions metálicos nos sítios B por \bullet	13
Figura 1.6	Representação do perfil do potencial DLVO para um par de partículas de maguemita de 20 nm de diâmetro em função da distância (D) entre as superfícies das partículas. Três regiões são aparentes. Um mínimo primário e outro secundário e uma barreira de energia.....	14
Figura 1.7	Em (a) está representada uma curva de titulação potenciométrica indireta de um coloide convencional formado por partículas de goetita (FeOOH) em meio aquoso com força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, retirada da referência ¹ . Em (a.1) a dispersão é ajustada para o PCN e são adicionados volumes de soluções de ácido e base de concentração conhecida. Em (a.2), a partir da equação 1.10 é possível determinar a quantidade dos íons H^+ e/ou OH^- que foi fixada à superfície pelo balanço de massa efetuado pela diferença entre a quantidade de ácido ou base adicionada e a que ficou na dispersão, verificada medindo-se o pH do meio. (b) Quando não se conhece o PCN das partículas, efetua-se a subtração da curva de titulação do sol (b.1), daquela do meio eletrolítico de dispersão ($\text{KNO}_3 - 0,01 \text{ mol L}^{-1}$), na ausência das partículas (b.2). A densidade superficial de carga pode ser determinada pela equação 1.12.....	20
Figura 1.8	Curvas de titulação condutimétrica e potenciométrica simultâneas para a amostra Mn_2 . A solução de hidróxido de sódio $0,115 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada como titulante.....	23

Figura 1.9	Diagrama de especiação da superfície das nanopartículas de EDL-MF.....	24
Figura 1.10	Densidade superficial de carga e sua pH-dependência.....	24
Figura 1.11	Dependência do valor de saturação da densidade superficial de carga com o diâmetro médio das nanopartículas.....	26
Figura 3.1	Diagrama da síntese de um ferrofluido ácido do tipo EDL-MF.....	32
Figura 3.2	Plano do potencial de interação de par em EDL-MF a pH = 2. A altura da barreira de energia, por ter um alto valor, garante a estabilidade das partículas em meio ácido	35
Figura 3.3	Modelo <i>Core-Shell</i>	36
Figura 3.4	Modelo para determinação do diâmetro total da nanopartícula, considerando o núcleo e a superfície.....	36
Figura 4.1	Difratograma de raios X das nanopartículas da amostra Mn ₂	44
Figura 4.2	Micrografia típica de nanopartículas de ferrita de manganês obtida por microscopia eletrônica de transmissão.....	45
Figura 4.3	Histograma da distribuição em tamanho de nanopartículas à base de ferrita de manganês. A curva traçada representa o ajuste empregando uma função do tipo log-normal.....	45
Figura 4.4	pH dependência da densidade superficial de carga determinada com o MPCM. O coloide encontra-se estável em pH's extremos em que a superfície está saturada em cargas.....	47
Figura 4.5	Curvas potenciométricas e condutimétricas simultâneas para amostras com diferentes frações volumétricas.....	49
Figura 4.6	Respostas obtidas com diferentes eletrodos na determinação do pH de amostras idênticas em função do volume de titulante adicionado	51
Figura 4.7	Comparação dos métodos na determinação da dependência do valor de saturação da carga superficial com o tamanho para as amostras investigadas.....	53
Figura 4.8	Variação da densidade de carga superficial para a amostra Fe determinada pelos métodos MPC e MPCM.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Denominação dos coloides de acordo com as fases representadas.....	3
Tabela 4.1	Resultados dos diâmetros médios e valores das frações volumétricas para todas as amostras investigadas.....	46
Tabela 4.2	Valores da carga de saturação e tamanho médio para todas as amostras.....	47
Tabela 4.3	Cálculo valor de saturação da carga superficial das nanopartículas em amostras de diferentes frações volumétricas.....	50
Tabela 4.4	Resultados dos valores de saturação da carga superficial das nanopartículas investigadas com os dois métodos.....	52
Tabela 4.5	Comparação dos métodos na determinação dos parâmetros de dependência do valor de saturação da carga superficial.....	54

LISTA DE SÍMBOLOS

ζ	Potencial <i>zeta</i>
ψ_d	Potencial de <i>Stern</i>
σ^*	Densidade de carga eletrocinética ou efetiva
T_C	Temperatura de <i>Curie</i>
M	Metais Superficiais
U_e	Energia de repulsão eletrostática
U_{vdw}	Energia de interação de <i>van der Waals</i>
U_{mag}	Energia de interação dipolar magnética
R	Raio da partícula
D	Distância entre superfícies
k_B	Constante de <i>Boltzmann</i>
ϵ_0	Constante dielétrica do solvente
e	Carga elementar
T	Temperatura absoluta
Ψ_0	Potencial elétrico de superfície
D_L^{-1}	Inverso do comprimento de <i>Debye</i>
B	Coeficiente adimensional que caracteriza a blindagem na dupla camada elétrica
σ_0	Densidade superficial de carga
A	Constante de <i>Hamaker</i>
γ_0	Parâmetro de acoplamento magnético
$\equiv MOH$	Sítio metálico superficial com carga neutra
$\equiv MOH_2^+$	Sítio metálico superficial com carga positiva
$\equiv MO^-$	Sítio superficial com carga negativa
PCN	Ponto de carga nula
Δq	Concentração de cargas na superfície (em quantidade de matéria por volume)
F	Constante de <i>Faraday</i>

A_e	Valor tabelado da área superficial específica da partícula de óxido em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
ρ	Concentração das partículas em g L^{-1}
C_A	Concentração do ácido adicionado
C_B	Concentração da base adicionada
$disp$	Dispersão coloidal magnética
$elet$	Meio eletrolítico de dispersão sem as partículas
pK_1, pK_2	Cologaritmo da constante de equilíbrio do processo de protonação/desprotonação dos sítios superficiais de nanopartículas de EDL-MF
V	Volume da dispersão
A_T	Área total da superfície das partículas
C_T	Concentração total de sítios superficiais da nanopartícula
α_n	Fração molar dos sítios superficiais da nanopartícula
PE1	Primeiro ponto de equivalência
PE2	Segundo ponto de equivalência
PE3	Terceiro ponto de equivalência
σ_0^{sat}	Valor de saturação da densidade superficial de carga
σ_0^{max}	Valor máximo da densidade superficial de carga
d_c	Diâmetro crítico
d	Diâmetro da nanopartícula
U_T	Energia potencial total de interação de par entre partículas
ϕ	Fração volumétrica
D_c	Diâmetro do núcleo no contexto do modelo “Core-Shell”
(e)	Espessura da camada superficial
$\Delta\xi_p$	Número de mols de sítios superficiais protonados
$\Delta\xi_d$	Número de mols de sítios superficiais desprotonados
$\Delta\xi_n$	Número de mols de íons hidrônio neutralizados
Δc	Quantidade líquida de cargas na superfície das partículas (em mol)
$n_{H^+}^0$	Quantidade de matéria de íons hidrônio livres no início da titulação
$n_{OH^-}^0$	Quantidade de matéria de íons hidroxila livres no início da titulação

$n_{OH^-}^{ad}$	Número de mols de base forte titulante adicionada
d_{RX}	Diâmetro médio das nanopartículas determinado por difratometria de raios X
κ	Condutividade elétrica
β	Largura a meia altura do pico de difração mais intenso
λ	Comprimento de onda da radiação incidente
K	Constante relacionada à geometria das partículas
d_0	Diâmetro característico
s	Largura característica relacionada à polidispersão
d_{mp}	Diâmetro mais provável para a distribuição <i>log-normal</i>
$\langle d \rangle$	Diâmetro médio para a distribuição <i>log-normal</i>
d_{RX}^{calc}	Diâmetro de raios X calculado

SUMÁRIO GERAL

AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
SUMÁRIO GERAL	xiv
<i>INTRODUÇÃO</i>	1
1. INTRODUÇÃO	2
1.1 COLOIDES CONVENCIONAIS	4
1.1.1 Interfaces Eletrificadas em Coloides Convencionais	4
1.1.2 Importância da Dupla Camada Elétrica em Coloides Convencionais	8
1.2 NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS	8
1.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETO-ÓTICAS DOS NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS	10
1.4 ESTABILIDADE COLOIDAL DOS NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS.....	13
1.4.1 Potencial DLVO Estendido (X-DLVO)	15
1.5 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA EM NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS DO TIPO EDL.....	16
1.5.1 Método Potenciométrico Indireto	18
1.5.2 Método Potenciométrico-Conduítmétrico (MPC)	20
1.5.3 pH-Dependência da Carga Superficial de Nanocoloides do Tipo EDL	23
1.5.4 Influência do Tamanho das Nanopartículas no Valor de Saturação da Carga Superficial de Nanocoloides do Tipo EDL	25
<i>OBJETIVOS</i>	28
2. OBJETIVOS	29
<i>MATERIAIS E MÉTODOS</i>	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS	31

3.1 REAGENTES UTILIZADOS	31
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE NANOCOÍIDES MAGNÉTICOS	31
3.2.1 Elaboração das Nanopartículas.....	33
3.2.2 Condicionamento Químico de Superfície	33
3.2.3 Peptização das Nanopartículas em Meio Aquoso	34
3.3 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA: MODELO <i>CORE-SHELL</i>	35
3.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DAS NANOPARTÍCULAS	37
3.4.1 Difração de Raios-X.....	38
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão	38
3.5 DETERMINAÇÃO DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA EM NANOCOÍIDES MAGNÉTICOS PELO MÉTODO POTENCIOMÉTRICO-CONDUTIMÉTRICO MODIFICADO (MPCM).....	38
3.5.1 Modelização do Processo de Carregamento da Superfície das Nanopartículas	39
3.5.2 Titulações Potenciométricas e Condutimétricas Simultâneas.....	41
<i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1 CARACTERÍSTICAS DAS NANOPARTÍCULAS E DOS NANOCOÍIDES INVESTIGADOS	44
4.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA DE NANOCOÍIDES MAGNÉTICOS DO TIPO EDL PELO MÉTODO POTENCIOMÉTRICO-CONDUTIMÉTRICO MODIFICADO	47
4.3 ANÁLISE COMPARATIVA DOS MÉTODOS MPC E MPCM	48
<i>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</i>	56
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	57
REFERÊNCIAS.....	59

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da Terra, o ser humano necessitou manipular materiais para criar instrumentos que o auxiliasse em sua sobrevivência e comodidade. O homem começou a plantar, colher, criar animais, cultivar a terra e assim foi melhorando seu raciocínio e observando o ambiente para tirar melhor proveito da natureza. Com isso, aperfeiçoou suas técnicas e fabricou novos instrumentos a partir de novas matérias-primas, formulou teorias, crenças e valores. Criou, descobriu, manipulou e usou diferentes materiais. Passou por várias eras que receberam o nome do material que preponderava achados arqueológicos, como a Idade da Pedra, a Era da Argila, a Idade dos Metais, Era do Bronze, Idade do Ferro e Idade do Aço². O desenvolvimento das nações e a evolução do mundo buscando sempre a melhoria da qualidade de vida das populações trouxeram a necessidade de se obter materiais cada vez melhores, mais avançados e mais econômicos. Surgiu a preocupação com o meio ambiente e a melhor maneira de aproveitá-lo com menor impacto, poupando matéria-prima, reduzindo o consumo energético de importantes processos industriais, diminuindo a quantidade de lixo, entre outras. Este desenvolvimento impôs a necessidade de uma linha de atuação que ia desde a síntese, passando pela observação da microestrutura, avaliação das propriedades e desempenho evidenciando a importância da pesquisa para alcançar novos conhecimentos nesta ciência³.

De acordo com Lima³, a visão atômica da matéria foi possível quando a Física deixou de ser considerada um conjunto de ciências sem um unificador real que se dividia em ciência da mecânica, do calor, do eletromagnetismo, do som, e passou a enfatizar as leis da conservação, os conceitos de campos e ondas, ao usar a química, biologia e também a engenharia. Começou-se então, o estudo dos materiais, criando assim a ciência conhecida como Ciência de Materiais. Muitos pesquisadores se dedicaram e ainda dedicam ao estudo de vários tipos de materiais como metais e ligas, cerâmicas e polímeros. Essa ciência, segundo Nascimento⁴ é usada para controlar os materiais de maneira que permita a manipulação de átomos e moléculas em termos de estrutura, composição, preparação e desempenho.

No contexto da Ciência de Materiais, destacam-se os coloides. Esses materiais são misturas heterogêneas que apresentam pelo menos duas fases distintas, sendo que em uma das fases a matéria se encontra na forma finamente dividida, podendo ser sólido, líquido ou gás, chamada de fase dispersa, misturada com a fase contínua chamada de meio de dispersão também sólido, líquido ou gás⁵. O termo coloide vem do grego *kólla*, cola + *eîdos*, forma. A ciência que estuda os coloides se relaciona com a pesquisa de sistemas em que pelo menos um dos componentes da mistura se apresenta com uma dimensão no intervalo de 1 a 1000 nanômetros (em que $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$)⁵. O tamanho diminuto e a elevada relação área/volume de partículas constitui uma propriedade comum a todos os coloides. O sistema coloidal pode ser considerado polidisperso, quando as partículas dispersas possuem tamanhos diferentes, ou monodisperso onde as partículas dispersas possuem o mesmo tamanho. Os coloides podem ser classificados de acordo com suas fases dispersa e de dispersão como representado na tabela 1.1.

Tabela 1.1 Denominação dos coloides de acordo com as fases representadas⁵

Coloide	Fase dispersa	Fase de dispersão	Exemplo
Aerossol líquido	Líquido	Gás	Neblina, desodorante
Aerossol sólido	Sólido	Gás	Fumaça, poeira
Espuma	Gás	Líquido	Espuma de sabão e de combate de incêndio
Espuma sólida	Gás	Sólido	Isopor [®] , poliuretana
Emulsão	Líquido	Líquido	Leite, maionese, manteiga
Emulsão sólida	Líquido	Sólido	Margarina, opala, pérola
Sol	Sólido	Líquido	Tinta, pasta de dente
Sol líquido	Sólido	Sólido	Vidro e plástico pigmentado

O coloide constituído de partículas sólidas finamente divididas dispersas em um meio de dispersão líquido é chamado de sol. Hidrossol, organossol ou aerossol são outras denominações do sol que diferem o meio de dispersão utilizado, água, solvente orgânico ou ar, respectivamente⁵.

Indubitavelmente, o grande desafio na preparação dos coloides é se estabelecer os domínios de estabilidade do sistema, para que suas aplicações sejam implementadas.

1.1 COLOIDES CONVENCIONAIS

Propriedades da fase dispersa do sistema influenciam na estabilidade do coloide. São encontrados coloides liofílicos e coloides liofóbicos⁶.

Quando o sistema pode permanecer estável termodinamicamente e constante por um determinado tempo, conclui-se que há uma afinidade entre as partículas e o solvente: são os coloides conhecidos como liofílicos⁷ (do grego *lyein* = solvente + *philein* = gostar de).

Por outro lado, se as interações entre as partículas e o dispersante não permitirem a estabilidade termodinâmica do sistema, elas tendem a se agregar, como resultado das interações entre si, formando coágulos que dividirão a fase dispersa da fase de dispersão⁷. Esse sistema é conhecido como coloide liofóbico (do grego *lyein* = solvente + *phobos* = repelir), em que as partículas não possuem afinidade pelo solvente e necessitam passar por processos de estabilização para que sejam preservados. Nesse contexto, coloides liofóbicos apresentam estabilidade cinética, ou seja, a tendência é que, dado um tempo suficiente, as partículas coagulem.

1.1.1 Interfaces Eletrificadas em Coloides Convencionais

Por meio de um experimento simples envolvendo a aplicação de uma diferença de potencial elétrico em sistemas contendo água e partículas sólidas eletricamente carregadas, *F. Reuss*, em 1808, descobriu a presença de carga elétrica em um sistema polidisperso, através de um movimento relativo entre as fases líquidas e sólidas⁸.

Dissociação ou ionização de grupos superficiais, adsorção de íons à superfície e imperfeições cristalinas são os mais importantes mecanismos de geração de carga superficial em coloides (carga estrutural)⁹. Uma dupla camada elétrica é formada. Esta é assim denominada por formar uma dupla camada eletricamente carregada nas

proximidades de superfícies. Ela possui cargas fixas na superfície que estão ligadas à fase sólida dispersa que, por sua vez, são íons determinantes de potencial, e os contraíons, carregados com cargas opostas, que estão presentes no seio da dispersão, próximos à interface⁸. A carga de superfície é balanceada pelos contraíons formando a dupla camada elétrica. Os contraíons podem formar uma camada de hidratação, próximos ou adsorvidos à superfície, ou formar a dupla camada difusa, onde estarão mais distantes da superfície criando uma “atmosfera” iônica. Além destes, quando a superfície está imersa em eletrólitos podem estar presentes os coíons, que possuem a mesma carga da superfície⁹, como representado na figura 1.1. Propriedades dos coloides como ponto de carga nula, viscosidade, massa específica, mobilidade eletroforética e refração são afetados pelo processo de formação da dupla camada elétrica¹⁰.

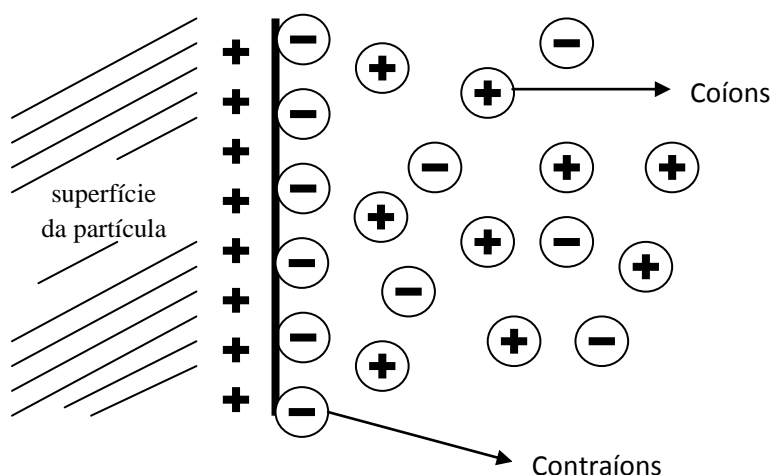


Figura 1.1 – Representação geral da dupla camada elétrica¹⁰.

Para estudar a dupla camada elétrica, vários foram os modelos propostos ao longo da história. Entre eles destacam-se os de *Helmholtz-Perrin*, de *Gouy-Chapman* e de *Stern-Grahame*.

O primeiro modelo encontrado na literatura para explicar a dupla camada elétrica foi de *Helmholtz-Perrin*. Como reportado na figura 1.2, o plano de *Helmholtz* destaca contraíons solvatados, que contrabalançam a carga da superfície, fixos em um

plano paralelo que se encontram próximos à superfície¹⁰. Neste modelo, a dupla camada seria equivalente a um capacitor de placas paralelas.

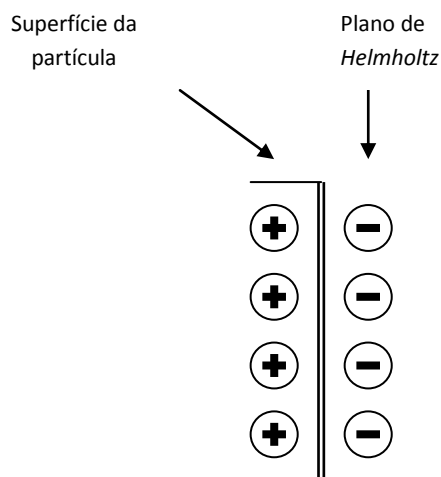


Figura 1.2 – Modelo da dupla camada de *Helmholtz-Perrin*¹⁰.

Logo após a proposta feita por *Helmholtz*, um novo modelo foi proposto por *Gouy e Chapman* - modelo da camada difusa¹¹. Neste modelo, a dupla camada teria espessura variável, não sendo compacta, o que permitiria que os íons pudessem se mover livremente. Flutuações térmicas afastam os contraíons da interface e permitem a formação de uma camada difusa.

Dentre os modelos anteriormente citados, destaca-se o modelo de *Stern-Grahame* que modificou o modelo da dupla camada difusa de *Gouy-Chapman* atribuindo-se um volume finito aos contraíons e coíons que podem ser adsorvidos especificamente¹². O resultado pode ser percebido na figura 1.3, uma dupla camada consistindo de uma parte interna que se assemelha a camada compacta e uma parte externa obedecendo ao modelo da camada difusa. Na ausência de íons especificamente adsorvidos há uma camada de carga livre, a chamada camada de *Stern*, adjacente à superfície que se estende até a distância de maior aproximação de um íon hidratado para a superfície adsorvente. No caso específico da adsorção, a densidade de carga de superfície σ_0 é parcialmente compensada pela carga de íons desidratados e em parte pela camada de cargas distribuídas na camada difusa⁹.

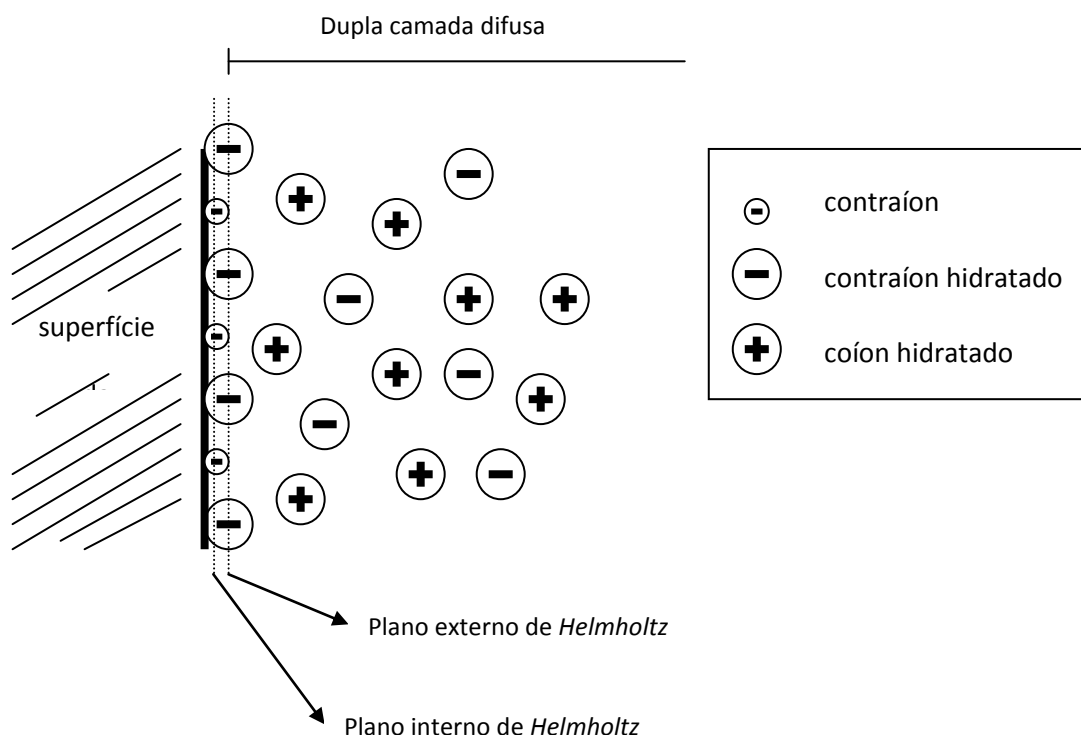


Figura 1.3 – Representação de dupla camada elétrica, segundo o modelo de Stern-Grahame¹⁰.

Dentro da dupla camada compacta, se apresentam duas regiões: uma delimitada pelo plano interno de *Helmholtz* que traz os contraíons adsorvidos à superfície; e outra que traz os contraíons com suas respectivas camadas de hidratação. O contato entre esta última região e a camada difusa que é conhecido como plano externo de *Helmholtz*. Na parte difusa, os coíons se apresentam em partículas imersas em dispersões com eletrólitos¹³.

Quando uma superfície (sólida) move-se em um líquido, ou vice-versa, há sempre uma camada de líquido adjacente à superfície que se move com a mesma velocidade que a superfície. A distância entre a superfície sobre a qual esta camada estagnada de líquido se estende ou, em outras palavras, a localização da fronteira entre o móvel e a fase estacionária é chamada plano de cisalhamento. Para superfícies lisas esse plano situa-se dentro da dupla camada elétrica. A camada estagnada é provavelmente um pouco mais espessa do que a camada de Stern, de modo que o

plano de cisalhamento está localizado na parte difusa da dupla camada elétrica. Segue-se que o potencial no plano de cisalhamento, isto é, o potencial eletrocinético ou o potencial *zeta* ζ , é um pouco menor do que o potencial de Stern ψ_d (potencial no plano externo de *Helmholtz*). A densidade de carga eletrocinética σ^* (densidade de carga efetiva) pode ser derivada a partir de ζ usando modelos teóricos para dupla camada elétrica difusa. Essa propriedade caracteriza as interações eletrostáticas repulsivas presentes entre as partículas. O potencial *zeta* é importante, pois permite prever e controlar a estabilidade coloidal, quanto maior o potencial *zeta*, mais estável a dispersão, valores menores pode levar a agregação das partículas. Alguns fatores como o pH, concentração de surfactantes, concentração de sais podem influenciar o potencial *zeta*. O chamado ponto isoelétrico é obtido quando a concentração do íon determinante do potencial *zeta* é zero. Esta também é uma importante medida para a estabilidade coloidal⁹.

1.1.2 Importância da Dupla Camada Elétrica em Coloides Convencionais

A dupla camada elétrica presente nos coloides é de extrema importância, pois através da densidade superficial de carga é possível monitorar a estabilidade coloidal, a indução de transições de fase e o controle das propriedades estáticas e dinâmicas do sistema. Além disso, permite o monitoramento da estabilidade de uma grande variedade de coloides¹⁴, como as tintas, dispersões farmacêuticas, coloides alimentares entre outros. As forças eletrostáticas atuantes na dupla camada permitem a organização estrutural de macromoléculas como polímeros, polieletrólitos e proteínas.

1.2 NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS

Com o avanço da Ciência de Materiais, um tipo de nanomaterial inteligente conhecido como fluido magnético, também chamado de ferrofluido, está em grande destaque na área da Nanociência e Nanotecnologia (N&N). Neste trabalho serão

realizados estudos com estes nanocoloides magnéticos, que são dispersões coloidais de partículas com dimensões nanométricas (da ordem de 10 nm) tendo como base, principalmente compósitos de óxidos metálicos (ferritas) em um meio aquoso¹⁰.

Trata-se de um novo material fluido que tem a capacidade de responder à aplicação de campos magnéticos¹⁵. Estes possuem aplicações variadas que se relacionam com suas propriedades específicas, decorrentes do balanço entre o comportamento intrínseco das partículas e as interações entre elas. Em diferentes campos do mundo moderno as nanopartículas magnéticas estão sendo aplicadas tecnologicamente como, por exemplo, em amortecedores de impactos mecânicos¹⁵ que podem ser controlados pela aplicação de um campo magnético, na fabricação de tintas magnéticas para a impressão em cédulas e cheques bancários¹³. Além disso, as áreas biomédica e ambiental vem utilizando os ferrofluidos com grande notoriedade. Ainda de acordo com Häffeli¹⁶, quando usados como vetores magnéticos permitem uma localização precisa no tecido-alvo superior a 70% da dose aplicada, com mínima interação e toxicidade às células normais. As nanopartículas também estão sendo usadas na medicina, em um grande avanço em tratamentos clínicos e diagnósticos como agentes de contraste de imagens em ressonância magnética, como materiais inorgânicos que podem ser funcionalizados com ligantes orgânicos, permitindo o transporte de fármacos para liberação gradual no organismo.

Um método de peptização das partículas em meio aquoso foi proposto no início dos anos 80 a partir da criação de uma densidade superficial de carga experimentalmente ajustável às partículas¹⁷. Por sua superfície apresentar propriedades ácido-base, permite-se a formação de uma dupla camada elétrica nas nanopartículas. Como se apresentam em meio aquoso, esses ferrofluidos (*Electric Double Layered Magnetic Fluids* – EDL-MF) são considerados versáteis do ponto de vista econômico e de aplicações.

A questão mais fundamental na preparação dos fluidos magnéticos é se estabelecer os domínios de estabilidade coloidal do sistema, para que suas aplicações sejam implementadas. Ao mesmo tempo, as partículas devem ser pequenas o suficiente para que fiquem suspensas. Assim, é necessário haver uma combinação dos parâmetros físico-químicos (pH, força iônica, temperatura, campo magnético) que permita um contrabalanço das interações repulsivas (eletrostática) e atrativas (*van der*

Waals e dipolar magnética) entre as partículas, objetivando-se estabilidade coloidal, o que previne coagulação do sistema¹⁸. Neste sentido, a densidade superficial de carga é de extrema importância, pois permite o controle da magnitude do potencial de interação repulsivo, monitorando-se o pH e a força iônica do meio¹⁰.

1.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETO-ÓTICAS DOS NANOCOÍDES MAGNÉTICOS

Sem dúvida, o maior apelo tecnológico dos nanocoloides magnéticos tange às suas propriedades magnéticas. A gama de aplicações desses materiais decorre dessa característica. A birrefringência magneto-ótica, outra propriedade importante dos coloides magnéticos, é induzida pela aplicação de campo magnético externo. Medidas de birrefringência permitem sondar propriedades reológicas do material de forma que não o destrua¹⁹, além de estimar a ordem de grandeza da energia de anisotropia magnética das partículas²⁰. O comportamento magnético e magneto-ótico dos nanocoloides magnéticos são fruto principalmente das propriedades estruturais individuais das nanopartículas.

De fato, o posicionamento dos átomos e/ou íons na estrutura cristalográfica de alguns materiais compostos por determinados metais de transição e terras raras, permite um magnetismo cooperativo, que pode ocorrer devido a interações dipolo-dipolo fortes induzindo uma correlação orientacional de longo alcance nos dipolos magnéticos atômicos²¹. Mesmo com a ausência de campo de indução externo, o material possui uma magnetização espontânea em pequenas regiões e os *spins* são alinhados paralelamente através das interações dipolares, o que caracteriza em materiais ferromagnéticos²².

As principais características destes materiais são:

- a magnetização espontânea em materiais ferromagnéticos mostra uma variação com a temperatura;
- em temperaturas superiores a T_C , *Temperatura de Curie* ferromagnéticas, os materiais se tornam paramagnéticos (figura 1.4);

- um material ferromagnético tem muitas pequenas regiões de direção de magnetização uniforme, os domínios, que podem apresentar orientação ao acaso em relação aos outros, portanto não possui todo seu volume magnetizado na mesma direção.

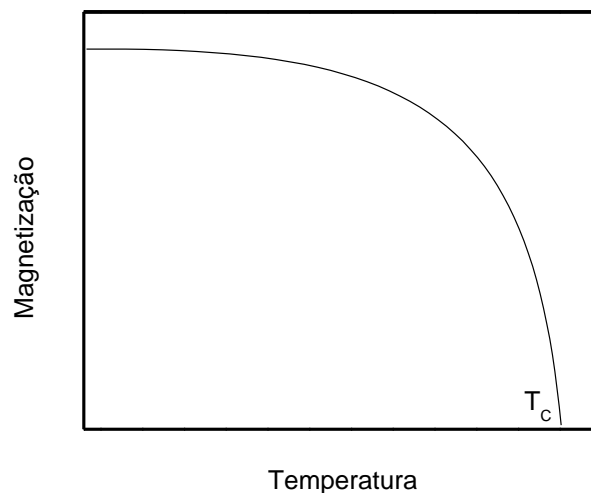


Figura 1.4 – Relação da temperatura com a magnetização de um material ferromagnético. Acima da *Temperatura de Curie* T_c , torna-se material paramagnético¹⁰.

Ainda em relação ao magnetismo cooperativo, existem mais duas classes de materiais conhecidas: os antiferromagnéticos e os ferrimagnéticos. Nos materiais antiferromagnéticos a interação que existe entre átomos vizinhos proporciona uma orientação de *spins* antiparalela, apresentando um magnetismo efetivo externo muito pequeno, ou até mesmo nulo. Os materiais ferrimagnéticos também apresentam um ordenamento antiparalelo dos momentos de dipolo, porém, nestas substâncias, estão presentes dois tipos diferentes de íons magnéticos, com módulos diferentes do momento de dipolo magnético, a resultante da magnetização não é nula e os efeitos magnéticos externo são intermediários entre os ferromagnéticos e os antiferromagnéticos²².

Os coloides magnéticos possuem diferentes propriedades magnéticas em relação à sua forma maciça, características estas, relativamente bem conhecidas. Porém, as características magnéticas e magneto-ópticas dos ferrofluidos exigem uma

maior investigação, por ser necessário um estudo das características magnéticas individuais das partículas. Por possuírem dimensões nanométricas, as pesquisas de aspectos como o superparamagnetismo das partículas e a desordem de *spins* de superfície são de extrema importância para melhor explicar o comportamento das dispersões coloidais. Contudo, neste trabalho focamos as propriedades de carregamento elétrico da superfície, de modo que não serão discutidos os comportamentos magnético e magneto-ópticos de nossas amostras.

Os coloides magnéticos investigados nesta dissertação são constituídos de nanopartículas à base de ferritas e, deste modo, compostas de cátions metálicos divalentes M^{2+} ($M = Fe, Co, Mn$ e Cu) e íons de Fe^{3+} . As nanopartículas cristalizam-se numa estrutura do tipo espinélio (figura 1.5), que se caracteriza pelo empacotamento cúbico compacto de 64 íons divalentes de oxigênio (O^{2-}) gerando 64 interstícios, ou sítios, de simetria tetraédrica (A) e outros 32 de simetria octaédrica (B). No caso, os cátions metálicos ocupam 1/8 dos interstícios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos. Dependendo do tipo de cátion que preenche os interstícios pode-se classificar o espinélio com normal, inverso ou misto. No caso do espinélio do tipo normal, os cátions divalentes ocupam os interstícios tetraédricos enquanto os íons de Fe^{3+} os de simetria octaédrica. Já no espinélio inverso, os íons M^{2+} preenchem metade dos interstícios octaédricos, enquanto os íons Fe^{3+} distribuem-se na outra metade dos interstícios octaédricos e nos interstícios tetraédricos. Finalmente, no espinélio do tipo misto observa-se uma ocupação intermediária entre os interstícios tetraédricos e octaédricos ocupados. Nesse sentido, a fórmula química cristalográfica, que fornece a composição mais fiel da estrutura, é dada por $\left[\left(M_x^{2+} Fe_{1-x}^{3+} \right)_A \right] \left[\left(M_{1-x}^{2+} Fe_{1+x}^{3+} \right)_B \right] O_4^{2-}$, em que x é o fator de ocupação, isto é a porcentagem de preenchimento dos sítios pelos cátions.

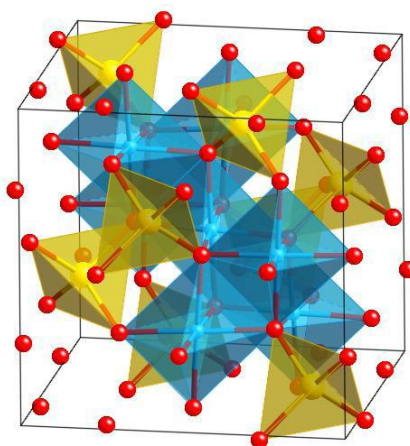


Figura 1.5 – Representação dos interstícios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio; os ânions oxigênio são representados por ●, os cátions metálicos nos sítios A por ● e os cátions metálicos nos sítios B por ●.

1.4 ESTABILIDADE COLOIDAL DOS NANOCOÍDES MAGNÉTICOS

Uma grande questão na ciência coloidal é a estabilidade termodinâmica do sistema disperso. Prever e monitorar esta estabilidade são um desafio e, por isso, muito esforço tem sido feito não somente do ponto de vista experimental, mas também teórico visando-se a estabelecer os limites de estabilidade do sistema para determinar as possibilidades de aplicação desses materiais.

Por meio do balanço entre as forças atuantes no sistema disperso é possível prevenir a aglomeração das partículas e, conseqüentemente, a coagulação do coloide. Interações atrativas e repulsivas atuam durante o processo de síntese. Forças atrativas de *van der Waals* e dipolar magnética, atuam entre as partículas em conjunto com forças de repulsão eletrostática. Essas interações interpartículas podem ser monitoradas em EDL-MF por parâmetros experimentais como a temperatura, o pH do meio, a força iônica pelo campo magnético²³.

O tamanho das partículas também é um parâmetro importante a ser considerado. Este deve permitir que a energia de agitação *Browniana*, decorrente do processo de colisão caótica e constante das partículas e moléculas do solvente, seja

superior à energia de atração gravitacional. Para que isso aconteça, é imprescindível a dedução de um diâmetro adequado da partícula, para que não sofra coagulação por meio da ação da força gravitacional²⁴.

A estabilidade dos coloides convencionais carregados foi formalizada pela Teoria DLVO. *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek* propuseram esta teoria há mais de 50 anos, em que se avaliam as interações interpartículas por meio de um potencial de par que inclui as interações repulsiva eletrostática e atrativa de *van der Waals*.

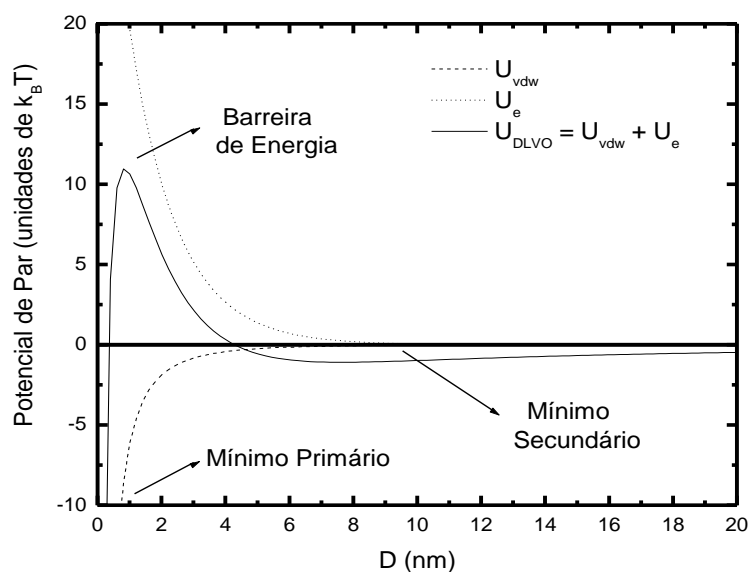


Figura 1.6 – Representação do perfil do potencial DLVO para um par de partículas de maguemita de 20 nm de diâmetro em função da distância (D) entre as superfícies das partículas. Três regiões são aparentes. Um mínimo primário e outro secundário e uma barreira de energia¹⁰.

Na figura 1.6 é mostrado o perfil típico do potencial DLVO para coloides convencionais. A curtas distâncias entre as partículas, verifica-se a existência de um mínimo primário, característico do processo de coagulação das partículas. Um mínimo secundário pode ser notado para maiores distâncias interpartículas, em que o sistema sofre um processo reversível de agregação, conhecido como floculação. Além da distância, o tamanho das partículas também se relaciona como fenômenos de agregação. Com partículas maiores, o mínimo secundário é razoavelmente mais

profundo, sendo que para partículas de menores tamanhos, o mesmo é notavelmente raso ou inexistente. A altura de uma barreira de energia, também evidenciada, determina o acesso aos mínimos²⁵.

1.4.1 Potencial DLVO Estendido (X-DLVO)

Fluidos magnéticos com dupla camada elétrica, EDL-MF, além de sofrerem as interações de coloides convencionais, apresentam interação magnética entre as partículas. Uma extensão da teoria DLVO foi proposta por *van Oss*²⁶ que ficou conhecida por teoria X-DLVO. Este potencial considera que a energia livre total de interações entre duas superfícies imersas em um meio aquoso é a soma entre forças atrativas de *van der Waals*, as interações polares, as interações da dupla camada elétrica e as forças do movimento *Browniano*. Sendo que, todas estas interações dependem da distância de separação entre as partículas e sua geometria²⁷.

Para os EDL-MF, o potencial X-DLVO é obtido através da contribuição da teoria DLVO onde considera a repulsão eletrostática U_e somada com as forças de *van der Waals* U_{vdw} , com a interação dipolar magnética anisotrópica U_{mag} ²⁸.

O componente de energia associado à repulsão eletrostática entre duas esferas idênticas (com raio R) carregadas, separadas por uma distância entre superfícies D pode ser calculada como²⁸:

$$\frac{U_e}{k_B T} = \frac{64kT\epsilon_0\epsilon_r\pi R^2}{e^2} \tanh\left(\frac{e\Psi_0}{4kT}\right)^2 \frac{\exp(-D_L^{-1}D)}{D + 2R}, \quad (1.1)$$

em que k_B é a constante de *Boltzmann*, ϵ_0 é a constante dielétrica do solvente, e a carga elementar, T a temperatura absoluta, Ψ_0 o potencial de superfície e D_L^{-1} o inverso do comprimento de *Debye*. Expandindo a equação de *Poisson-Boltzmann* até termos cúbicos, o potencial de superfície pode ser calculado como²⁸:

$$\Psi_0 = \frac{k_B T}{2\sqrt{B}e} \arcsin h \left(\frac{\sigma_0 e R 2\sqrt{B}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k T (1 + D_L^{-1} R)} \right), \quad (1.2)$$

em que o coeficiente adimensional B é dependente da taxa $D_L^{-1} D$ produzido pela dupla camada elétrica (taxa de blindagem). O potencial de superfície é extremamente sensível à D_L^{-1} e à σ_0 ²⁹. A equação a seguir, que traz a atração de *van der Waals* entre partículas de óxido de ferro imersas em água, foi estimada³⁰ negligenciando o efeito de retardamento²⁸:

$$\frac{U_{vdw}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left(\frac{2R^2}{D^2 + 4RD} + \frac{2R^2}{(D + 2R)^2} + \ln \frac{D^2 + 4RD}{(D + 2R)^2} \right). \quad (1.3)$$

A constante de *Hamaker* A reflete a contribuição da natureza química de nanopartículas e depende das polarizabilidades das partículas de ferrita e da permissividade dielétrica do solvente. No caso de partículas de EDL-MF, $A = 1,0 \times 10^{-19} \text{ J}^{28}$. A contribuição da interação dipolar magnética pode ser calculada considerando a aproximação de campo médio no caso de dispersões com baixa fração volumétrica²⁸

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma_0^2}{48\pi^2}. \quad (1.4)$$

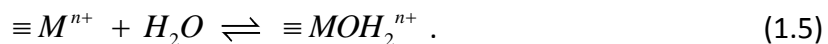
O parâmetro γ_0 caracteriza o acoplamento magnético e depende da distância interpartículas e dos momentos individuais magnéticos associados a cada partícula.

1.5 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA EM NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS DO TIPO EDL

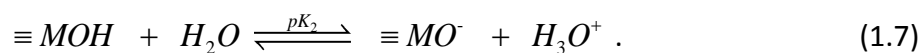
A densidade superficial de carga é de extrema importância, pois permite o monitoramento da estabilidade coloidal, a indução de transições de fase e o controle das propriedades estáticas e dinâmicas do sistema¹⁰. Muito se tem feito em termos de procedimentos experimentais e teóricos para avaliação da densidade superficial das

partículas de coloides convencionais, porém, devido o sistema coloidal magnético ser considerado complexo, poucos trabalhos são encontrados na literatura específica envolvendo estratégias de determinação da carga da superfície das nanopartículas de EDL-MF.

Em coloides convencionais, a carga estrutural das partículas pode ser gerada tanto pela dissociação de grupos superficiais quanto por adsorção de íons presentes no seio da dispersão²⁵. Em EDL-MF, sóis estáveis somente podem ser obtidos em meios ácido ou básico, reflexo da pH-dependência da carga superficial das nanopartículas. Nesse sentido, Campos e colaboradores³¹ propuseram um formalismo para explicar a geração da carga nas partículas, o qual envolve a quimiossorção de moléculas de água aos sítios superficiais, por reações de aquação, de acordo com o equilíbrio genérico a seguir, em que M é o metal superficial:



As sucessivas ionizações dos grupos superficiais conduzem à formação de grupos hidroxil ($\equiv MOH$), de forma que a densidade superficial de carga é gerada por um mecanismo de transferência de prótons entre os sítios superficiais e o seio da dispersão coloidal, de acordo com os equilíbrios a seguir:

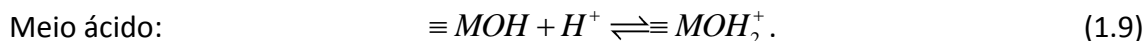


Sendo assim, a partícula possui uma superfície composta por três tipos de sítios, em que a maioria é por $\equiv MOH_2^+$ quando em meio fortemente ácido. Em região de neutralidade o sítio $\equiv MOH$ (anfotérico) está em maior concentração. O sítio com maior presença é $\equiv MO^-$ em meio fortemente básico. No ponto de carga nula (PCN) os sítios estão todos com a configuração $\equiv MOH$. Dessa maneira, a superfície está positivamente carregada em $pH < pH_{PCN}$ e negativamente carregada em $pH > pH_{PCN}$.

1.5.1 Método Potenciométrico Indireto

Como já destacado, a determinação da densidade superficial de carga em coloides magnéticos é pouco explorada na literatura. Alguns trabalhos ainda trazem as titulações potenciométricas indiretas do tipo ácido-base como método de determinação da carga^{32,33,34}, em que o valor médio da densidade superficial de carga é independente do diâmetro das partículas³⁵ e da ordem de $0,2 \text{ C m}^{-1}$.

Nesses trabalhos, o processo de carregamento envolve fenômenos de adsorção e dessorção superficial das espécies H^+ e OH^- . Sendo assim, a superfície do óxido é quimiossorvida por moléculas de água através de ligações de hidrogênio que estão sujeitas a sofrerem dissociação e originarem grupos hidroxil superficiais ($\equiv\text{MOH}$, onde M é o metal superficial). Portanto, dependendo do pH da dispersão, é entendido que a densidade superficial de carga é gerada de acordo com os equilíbrios de adsorção a seguir³⁶:



Esses equilíbrios mostram que em meio básico a superfície das partículas está negativamente carregada e em meio ácido positivamente carregada.

Para calcular a concentração dos sítios superficiais carregados, dois procedimentos titrimétricos indiretos que se fundamentam no princípio da eletroneutralidade são comumente empregados.

O primeiro procedimento envolve o ponto de carga nula da partícula: ajusta-se o pH do meio para o PCN e se adicionam alíquotas de ácido ou base fortes, com concentrações conhecidas. Em cada adição, mede-se diretamente o pH da dispersão. A concentração de sítios superficiais carregados, representado por Δq , é calculada por meio de um balanço de massa pela diferença entre a quantidade de ácido ou base adicionada e a que restou na dispersão, isto é, a quantidade líquida fixada na superfície da partícula de íons H^+ e/ou OH^- , de acordo com os equilíbrios de adsorção (1.8) e (1.9):

$$\Delta q = [H^+]_s - [OH^-]_s = (C_A - [H^+]) - (C_B - [OH^-]), \quad (1.10)$$

onde $[H^+]_s$ e $[OH^-]_s$ é a concentração de íons adsorvidos e $[H^+]$ e $[OH^-]$ é a concentração dos íons dispersos em mol L^{-1} , que são determinadas por medidas de pH em experimento. Desta maneira, a seguinte equação possibilita o cálculo da densidade superficial de carga σ_0 das partículas, indiretamente³⁷:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A_e \rho} (C_A - C_B - [H^+] + [OH^-]), \quad (1.11)$$

em que, F é a constante de Faraday, A_e é o valor tabelado da área superficial específica da partícula de óxido em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, ρ é a concentração das partículas em g L^{-1} , C_A é a concentração do ácido adicionado e C_B a concentração da base adicionada. Como esse procedimento envolve dispersões diluídas, o coeficiente de atividade dos íons é aproximadamente 1. Pode-se então assumir que a atividade das espécies é igual a concentração em mol L^{-1} .

O segundo procedimento é utilizado quando o ponto de carga nula não é conhecido, em que se faz uso das curvas de titulação. Primeiro se subtrai a curva de titulação do sol, daquela do meio eletrolítico de dispersão, na ausência das partículas. Com a expressão a seguir é possível calcular a densidade de carga³⁷:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A_e \rho} [(C_A - C_B)_{disp} - (C_A - C_B)_{elet}], \quad (1.12)$$

em que a dispersão coloidal magnética é representada por *disp* e o meio eletrolítico de dispersão sem as partículas por *elet*.

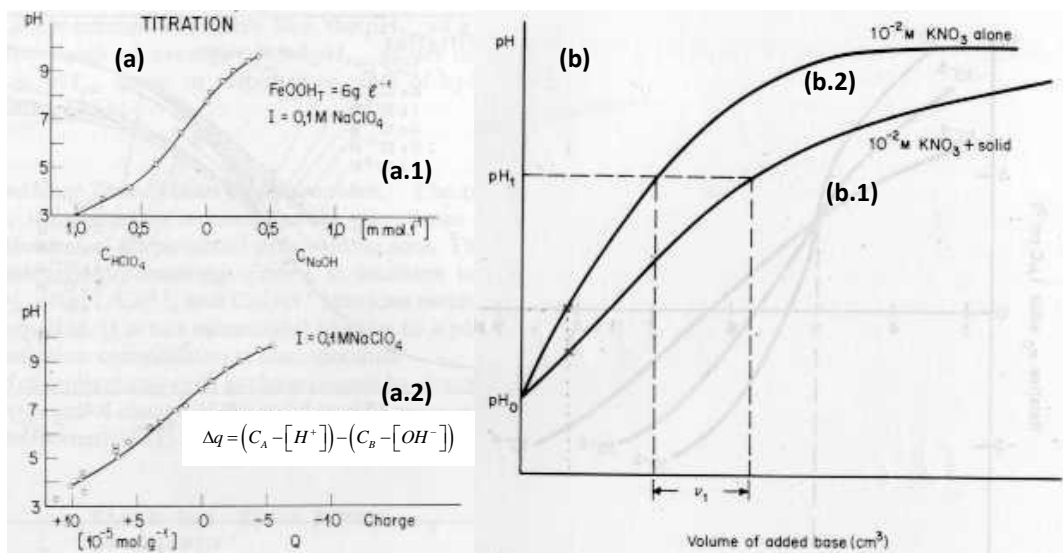


Figura 1.7 – Em (a) está representada uma curva de titulação potenciométrica indireta de um coloide convencional formado por partículas de goetita (FeOOH) em meio aquoso com força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, retirada da referência³⁸. Em (a.1) a dispersão é ajustada para o PCN e são adicionados volumes de soluções de ácido e base de concentração conhecida. Em (a.2), a partir da equação 1.10 é possível determinar a quantidade dos íons H^+ e/ou OH^- que foi fixada à superfície pelo balanço de massa efetuado pela diferença entre a quantidade de ácido ou base adicionada e a que ficou na dispersão, verificada medindo-se o pH do meio. (b) Quando não se conhece o PCN das partículas, efetua-se a subtração da curva de titulação do sol (b.1), daquela do meio eletrolítico de dispersão ($\text{KNO}_3 - 0,01 \text{ mol L}^{-1}$), na ausência das partículas (b.2). A densidade superficial de carga pode ser determinada pela equação 1.12.

1.5.2 Método Potenciométrico-Conduítmétrico (MPC)

Curvas de titulação potenciométrica direta típicas para EDL-MF não apresentam inflexões bem definidas, impossibilitando a determinação gráfica dos pontos de equivalência e, portanto, das constantes de equilíbrio envolvidas, pK_1 e pK_2 , bem como da concentração das espécies ácido-base ativas da dispersão. Nesse sentido, Campos e colaboradores³¹ propuseram uma abordagem eletroquímica baseada em titulações potenciométricas e conduítmétricas simultâneas. Por um lado a titulação conduítmétrica permite se determinar os pontos de equivalência e, portanto, a

concentração das espécies ácido-base ativas do sistema coloidal magnético, enquanto a potenciométrica permite a determinação dos pK 's por extrapolação.

Na proposta de Campos e colaboradores, a densidade superficial de carga σ_0 das nanopartículas de EDL-MF pode ser calculada tomando como base os equilíbrios de transferência de prótons (1.6) e (1.7) em termos das concentrações dos sítios superficiais carregados³¹:

$$\sigma_0 = \frac{FV}{A_T} \left([\equiv MOH_2^+] - [\equiv MO^-] \right), \quad (1.13)$$

em que F é a constante de Faraday, V é o volume da dispersão e A_T é a área total da superfície das partículas. Considerando C_T como a concentração total de sítios superficiais da nanopartícula e α_n como a fração molar de cada sítio, reescrevendo a expressão anterior temos³¹:

$$\sigma_0 = \frac{FV}{A_T} (\alpha_2 - \alpha_0) C_T, \quad (1.14)$$

em que

$$\alpha_2 = \frac{[\equiv MOH_2^+]}{C_T} \quad (1.15)$$

$$\text{e} \quad \alpha_0 = \frac{[\equiv MO^-]}{C_T}. \quad (1.16)$$

O denominador da fórmula para determinação de α_n para um ácido poliprótico, com n prótons, é assim descrito:

$$10^{-npH} + 10^{-(n-1)pH + pK_1} + 10^{-(n-2)pH + pK_1 + pK_2} + \dots + 10^{-(pK_1 + pK_2 + \dots + pK_n)}, \quad (1.17)$$

onde tem-se em pK_1 a primeira constante de dissociação, pK_2 a segunda constante de dissociação e assim em diante até a enésima dissociação. O último termo do denominador é o numerador para α_0 , para α_1 o penúltimo termo do denominador e assim por diante.

Desta maneira, substituindo-se as equações (1.15) e (1.16) na expressão (1.14), chega-se a uma equação que relaciona a densidade superficial de carga e o pH da dispersão³¹:

$$\sigma_0 (pH) = \frac{FV}{A_T} \left(\frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1+pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pK_1)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}} \right) C_T . \quad (1.18)$$

A curva da figura 1.8 mostra os resultados obtidos de titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas, na qual se verifica que a mistura é composta de ácido forte e ácido fraco diprótico. Observam-se três regiões distintas determinadas por dois pontos de equivalência (PE1 e PE3). No processo de peptização das nanopartículas é adicionado um ácido forte no seio da dispersão. Sua titulação está representada na primeira região aparente na figura. A segunda região corresponde à titulação da superfície da partícula que é composta por um ácido fraco diprótico. Observando os equilíbrios (1.6) e (1.7), dois pontos de equivalência (PE2 e PE3) podem ser determinados através da titulação sucessiva dos sítios superficiais $\equiv MOH_2^+$ e $\equiv MOH$. Até PE2, região de titulação dos sítios $\equiv MOH_2^+$, observa-se que a condutividade da dispersão aumenta levemente. Isso se deve ao aumento da concentração dos íons Na^+ oriundos da base titulante. Além disso, devido à massa da partícula, a contribuição dos prótons da superfície à k é negligenciável. O segundo próton dos sítios superficiais, $\equiv MOH$, é titulado no intervalo entre PE2 e PE3. Na terceira região observa-se um aumento da condutividade que está relacionado ao excesso de base titulante. É possível notar na figura, que os dados da titulação potenciométrica isolada, não deixam claras as inflexões da curva, sendo necessários os dados da titulação condutimétrica para conseguir determinar os pontos de equivalência.

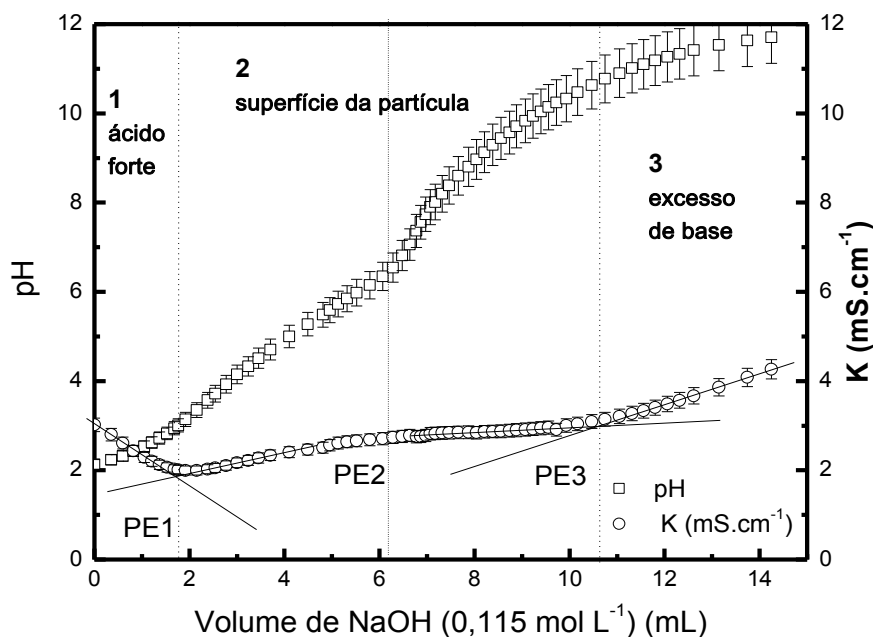


Figura 1.8 – Curvas de titulação condutimétrica e potenciométrica simultâneas para a amostra Mn3. A solução de hidróxido de sódio $0,115 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada como titulante.

A partir da equação (1.18), o valor de saturação da densidade superficial de carga para a amostra Mn3 foi determinado igual a $0,30 \text{ C m}^{-2}$, o que corresponde a 2 sítios carregados por nm^2 .

1.5.3 pH-Dependência da Carga Superficial de Nanocoloides do Tipo EDL

Os pK 's e as frações molares dos sítios superficiais são calculados em função do pH a partir das equações (1.13), (1.14) e (1.17). A figura 1.9 mostra um diagrama de especiação que permite a descrição quantitativa da superfície das nanopartículas, elucidando os domínios de protonação dos sítios superficiais. Observa-se que a superfície da partícula está saturada em pH's considerados extremos ($\text{pH} \leq 3,0$ ou $\text{pH} \geq 11$). Na região de pH neutro, a fração molar dos sítios superficiais carregados decresce

abruptamente. Porém, em regiões de pH intermediário sítios carregados e neutros coexistem¹⁰.

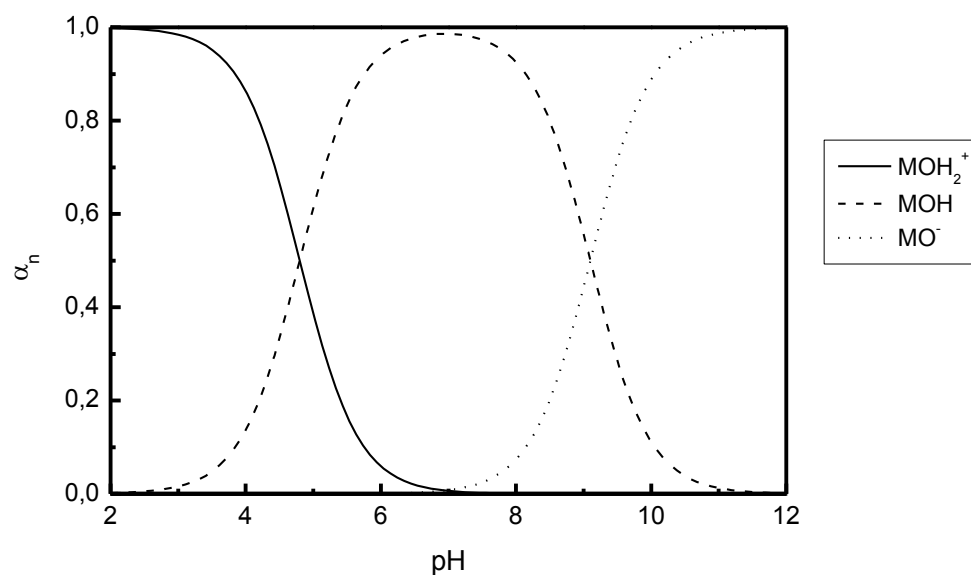


Figura 1.9 – Diagrama de especiação da superfície das nanopartículas de EDL-MF.

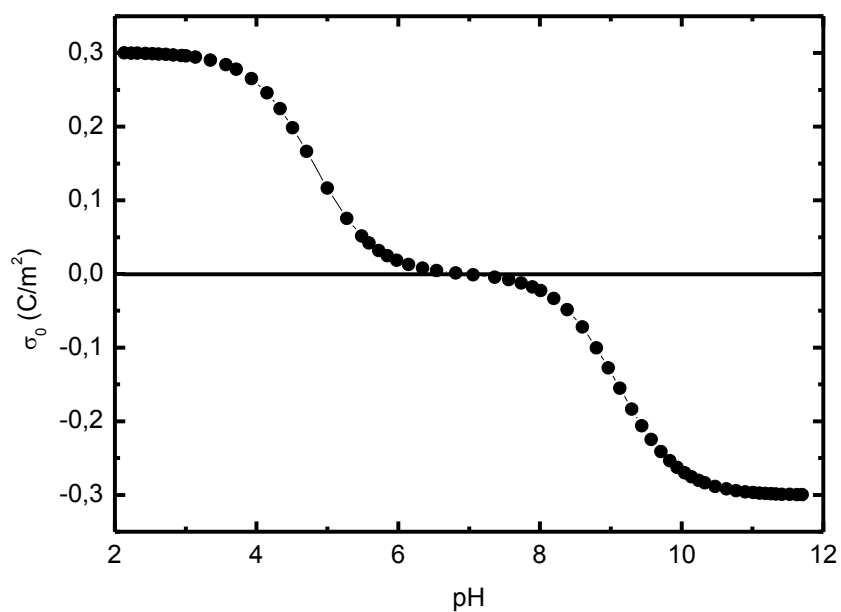


Figura 1.10 – Densidade superficial de carga e sua pH-dependência¹⁰.

Sóis estáveis são observados experimentalmente em meio ácido ou básico e a solução coagula em meio neutro (perto do ponto de carga nula - PCN), demonstrando, assim, que a densidade superficial de carga das partículas é dependente do pH.

Por meio da equação (1.18) pode-se caracterizar quantitativamente a pH-dependência da densidade superficial de carga, como mostrado na figura 1.10, plotando σ_0 em função do pH. Na figura, é possível observar que perto do PCN a densidade de carga tende a zero e para pH's extremos menores ou iguais a 3,0 ou maiores ou iguais a 11 alcança o valor de saturação³¹.

1.5.4 Influência do Tamanho das Nanopartículas no Valor de Saturação da Carga Superficial de Nanocoloides do Tipo EDL

Em coloides convencionais o valor de saturação da densidade superficial de carga é constante com o diâmetro. O número de sítios carregados é diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro médio das partículas. No caso de EDL-MF, o Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília, a partir de um estudo conduzido em 2007³⁹, verificou uma dependência do valor de saturação da densidade superficial de carga com o diâmetro. Baseando-se nas mesmas amostras de coloides magnéticos investigadas neste trabalho, foi evidenciado que σ_0^{sat} decresce com o tamanho médio das nanopartículas. Esse comportamento foi explicado considerando efeitos de tamanho finito e de interface. De fato, a quebra de simetria de translação no limite da partícula induz alterações da coordenação dos íons da superfície, principalmente quando o tamanho das partículas é reduzido. Como consequência, o número de sítios metálicos superficiais ativos é reduzido afetando o valor da carga da superfície.

Muito recentemente⁴⁰, foi proposta uma expressão fenomenológica em que se verifica uma dependência linear do número de sítios carregados com o diâmetro médio das nanopartículas, que pode ser escrita como uma função decrescente e linear

em $\left(\frac{1}{d^2}\right)$:

$$|\sigma_0^{sat}(d)| = |\sigma_0^{max}| \left[1 - \left(\frac{d_c}{d} \right)^2 \right], \quad (1.19)$$

em que $|\sigma_0^{max}|$ e d_c são parâmetros ajustáveis, iguais a $0,3 \text{ C m}^{-2}$ e a $3,1 \text{ nm}$, respectivamente (figura 1.11). Analisando a expressão, verifica-se que quando d tem um valor muito maior que d_c o valor de saturação da densidade de carga $|\sigma_0^{sat}|$ tende a um valor máximo $|\sigma_0^{max}|$, característico de uma superfície totalmente ionizada²⁵. Esse comportamento reproduz o caso dos coloides convencionais cujas partículas possuem tamanho médio de algumas dezenas de nanômetros. Já quando d tende a d_c σ_0^{sat} tende a 0, o que implica a existência de um diâmetro crítico mínimo d_c para que os grupos superficiais portem carga. A existência desse diâmetro limite é factível, uma vez que na literatura não se encontram trabalhos envolvendo EDL-MF estáveis com base em nanopartículas de diâmetros inferiores a $3,0 \text{ nm}$.

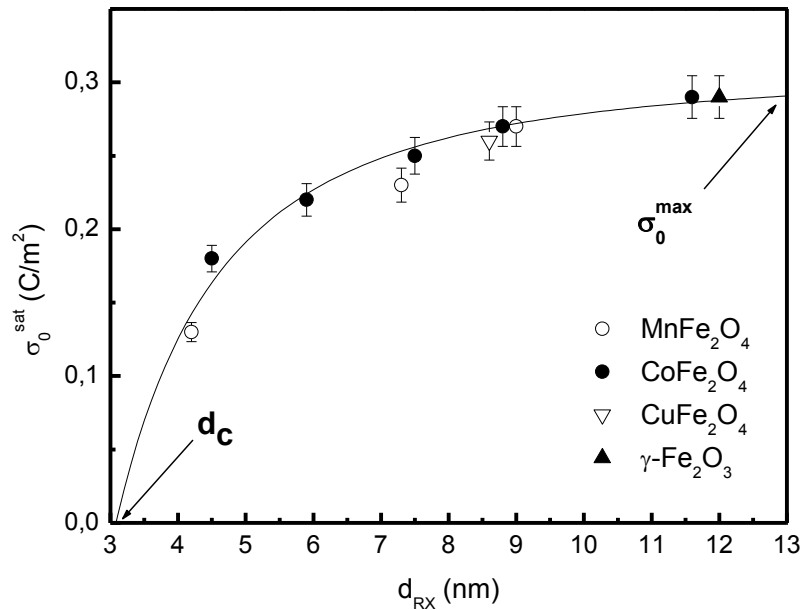


Figura 1.11 – Dependência do valor de saturação da densidade superficial de carga com o diâmetro médio das nanopartículas⁴⁰.

A equação (1.20) proposta por Campos¹⁰ traz o resultado da densidade superficial de carga envolvendo sua dependência com o pH e com o diâmetro médio das nanopartículas:

$$\sigma_0(pH, d) = \sigma_0^{\max} \left[1 - \left(\frac{d_c}{d} \right)^2 \right] \left(\frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1 + pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH + pK_2)} + 10^{-(pK_1 + pK_2)}} \right), \quad (1.20)$$

em que pK_1 e pK_2 estão relacionadas com as propriedades ácido-base de *Brönsted* dos sítios superficiais responsáveis pela geração de carga das nanopartículas, e d_c com a influência dos efeitos de interface e de tamanho finito no valor de saturação da carga superficial. Essa expressão permite prever, para um dado diâmetro médio, a variação de σ_0 com o pH e, portanto, estabelecer os limites de estabilidade coloidal do sistema.

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Este trabalho objetiva fundamentalmente a investigação do processo de geração de carga na superfície de nanopartículas de ferritas empregadas na elaboração de nanocoloides magnéticos do tipo EDL.

Neste contexto, mais especificamente esta dissertação tem como metas:

- investigar as principais metodologias de determinação da densidade de carga de nanocoloides magnéticos aquosos publicadas na literatura;
- desenvolver uma nova modelização para o mecanismo da de geração de superficial em nanocoloides magnéticos do tipo EDL;
- caracterizar a dependência da carga superficial das nanopartículas com o pH da dispersão utilizando a modelização proposta; e
- comparar a metodologia proposta com aquelas existentes na literatura por meio de análises estatísticas.

MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Todos os reagentes empregados neste trabalho têm qualidade analítica Vetec®. Foram utilizados: cloreto de cobalto (II) (CoCl_2), cloreto de manganês (II) (MnCl_2), cloreto de cobre (II) (CuCl_2), nitrato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), hidróxido de sódio (NaOH), metilamina (CH_3NH_2), amônia (NH_3) e ácido nítrico 65% (HNO_3).

As soluções de titulante NaOH foram previamente padronizadas com o padrão primário hidrogenoftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) e preparadas utilizando água deionizada do tipo I (Quartex®).

É importante ressaltar que todos os resíduos gerados no curso deste trabalho foram tratados e descartados segundo as diretrizes da Comissão de Gerenciamento, Tratamento e Destinação de Resíduos Perigosos da Universidade de Brasília.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE NANOCOÍDES MAGNÉTICOS

Nas décadas de 60 e 70 um primeiro método de preparação de nanopartículas foi empregado, conhecido com *top down* (método de dispersão). Blocos de materiais magnéticos eram triturados em supermoedores, onde as partículas, principalmente de magnetita (Fe_3O_4), alcançavam dimensões nanométricas. Logo em seguida, adicionavam-se tensoativos que eram responsáveis pela estabilidade coloidal no solvente utilizado¹⁰. Porém, estes fluidos magnéticos não ficavam estáveis por longos períodos, além de ser um método bastante lento. Com o uso de surfactante, a repulsão era do tipo estérica⁴¹.

Outro método, proposto nos anos 80 por Massart¹⁷ e que ficou conhecido como *bottom up* (método de condensação), oferece vantagens com relação ao anterior. Ele desenvolveu o método de produção de dispersão coloidal estável em meio aquoso alcalino e ácido. As partículas de magnetita sofrem reação de policondensação, que envolve a coprecipitação de íons de Fe^{2+} e de Fe^{3+} em meio alcalino aquoso. Garante um procedimento mais rápido, consequentemente, um

material menos disperso, é passível de ser automatizado e mecanizado e possui eficiência superior com um valor aproximado de duas ordens de magnitude, em relação ao método de dispersão, o que permite uma grande redução no custo de produção dos ferrofluidos⁴².

Hoje, é possível ter o controle de diversas propriedades das partículas elaboradas como o diâmetro, a reatividade química da superfície e a polidispersão em tamanho através do monitoramento de alguns parâmetros de síntese como a velocidade na adição dos reagentes e na agitação da dispersão, a temperatura e o tempo de preparação da dispersão e a natureza da base que foi adicionada. Como resultado, a magnetização de saturação e a anisotropia ótica, características do fluido resultante, também podem ser controladas já que são propriedades das características estruturais e morfológicas das nanopartículas sintetizadas.

O esquema a seguir (figura 3.1) mostra genericamente o processo de preparação dos EDL-MF investigados neste trabalho^{32,43}. Primeiro, as nanopartículas magnéticas foram elaboradas, depois passaram por um tratamento de condicionamento químico e, finalmente, foram peptizadas em um líquido carreador adequado.

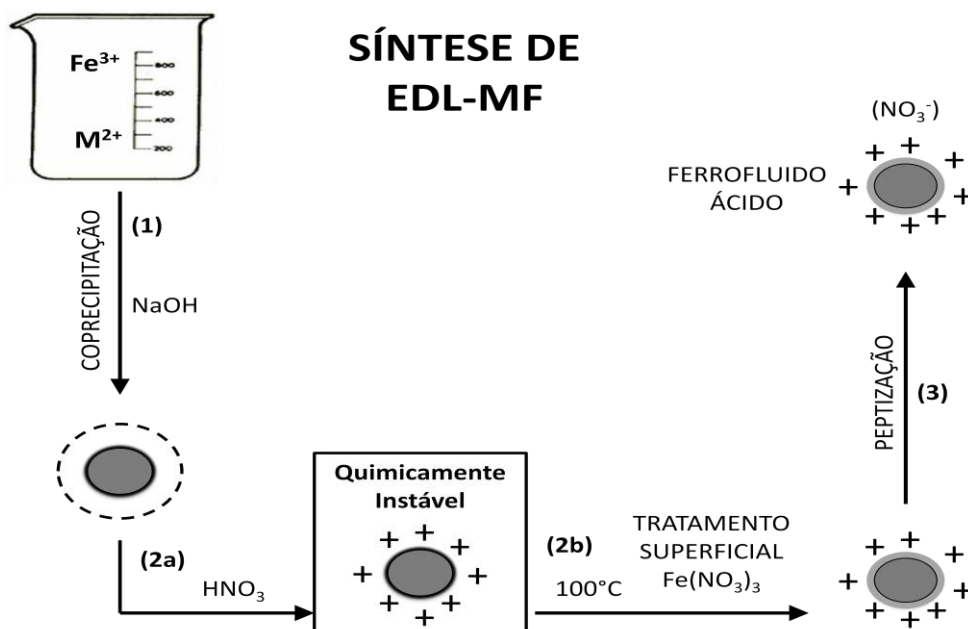
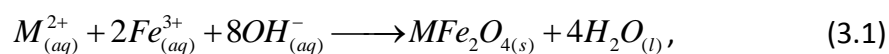


Figura 3.1 – Diagrama da síntese de um ferrofluido ácido do tipo EDL-MF.

3.2.1 Elaboração das Nanopartículas

As nanopartículas à base de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foram sintetizadas pela coprecipitação de cloreto de ferro (II) e cloreto de ferro (III) em meio aquoso sob temperatura ambiente. Já as nanopartículas à base de ferritas de cátions metálicos divalentes M^{2+} ($M = \text{Mn, Co e Cu}$) foram obtidas pela coprecipitação alcalina de sais de íons M^{2+} e Fe^{3+} na proporção de 1:2 a 100 °C. A reação de policondensação que traduz o processo pode ser generalizada como a seguir⁴⁴:

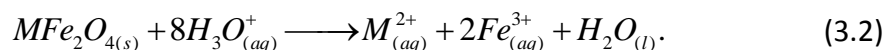


Variando-se a natureza da base (NaOH , CH_3NH_2 , NH_3) no meio de síntese⁴⁵, e a rapidez de adição dos reagentes foi possível controlar o tamanho médio das nanopartículas dentro de um intervalo típico de interesse, entre 4 nm e 12 nm.

3.2.2 Condicionamento Químico de Superfície

Durante o processo de preparação das nanopartículas de EDL-MF estão presentes os coíons e os contraíons dissociados pelos reagentes da síntese. O meio de dispersão se encontra fortemente alcalino e sua estabilidade ainda não é possível nessa fase. Como resultado de uma alta força iônica a dupla camada elétrica é bastante comprimida o que leva à formação de coágulos. Ainda existe a possibilidade de adsorção devido à presença de íons polarizantes da base utilizada, em excesso na dispersão. Por isso, o tratamento químico da superfície é necessário para a remoção dos coíons e contraíons da superfície das nanopartículas e diminuição do excesso da força iônica do meio da solução. Para resolver a questão de coíons e contraíons excedentes foi realizada uma lavagem das partículas com água. Logo após, o sistema foi tratado com ácido nítrico (HNO_3) 2 mol L^{-1} e deixado em repouso por aproximadamente 12 horas, etapa 2a da figura 3.1, e novamente foram lavadas com água para a retirada do excesso de ácido. Quando peptizadas em meio ácido, as

partículas se degradam espontaneamente com o tempo. O pH baixo favorece a dissolução das nanopartículas o que pode ser representado na equação que se segue. A taxa de dissolução varia de acordo com o diâmetro, com o pH e a natureza da partícula sintetizada.



Um método³² prático para prevenir o ataque ácido às nanopartículas foi realizado fervendo-se a dispersão coloidal magnética por 15 minutos a 100 °C na presença de uma solução de nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3$) o que pode ser visto na etapa 2b da figura 3.1. Depois desta fase, foi necessário lavar com acetona e depois com sucessivas alíquotas de água destilada para reajustar o pH da dispersão e regular a força iônica retirando o excesso de contraíons para que a estabilidade coloidal fosse alcançada.

3.2.3 Peptização das Nanopartículas em Meio Aquoso

A peptização das nanopartículas tem como objetivo equilibrar as energias atrativas e repulsivas presentes no sistema. Após a etapa 2b, para que haja o processo de peptização, etapa 3 da figura 3.1, a amostra passa por sucessivas lavagens dentro de uma mistura de água/acetona para a diminuição da força iônica que está muito alta, e logo após, decantadas em uma placa magnética antes da aspiração do sobrenadante. Em EDL-MF os métodos de peptização seguem princípio estabelecido usado nas primeiras sínteses de ferrofluidos que consiste na adsorção específica de grupos hidroxila anfotéricos. Através da adsorção, uma densidade de carga ajustável é criada na superfície das partículas o que previne a aglomeração destas por repulsão eletrostática. As partículas podem então ser peptizadas em meio ácido, positivamente carregadas ou em meio básico, carregadas negativamente. Em meio neutro a carga superficial tende a zero e o coloide tende à coagulação.

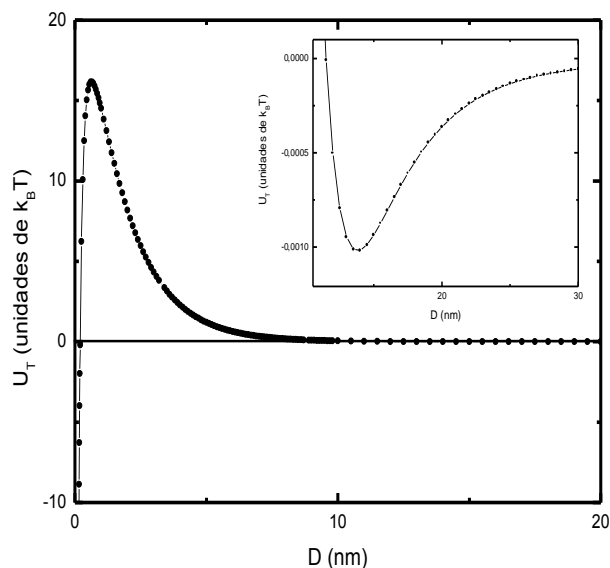


Figura 3.2 – Plano do potencial de interação de par em EDL-MF a pH = 2. A altura da barreira de energia, por ter um alto valor, garante a estabilidade das partículas em meio ácido¹⁰.

Nos EDL-MF a estabilidade leva em consideração, além das forças atrativas de *van der Waals* e repulsivas eletrostáticas, potencial DLVO, a interação dipolar magnética. Há um balanço de energias que pode ser interpretado por um diagrama de fase por meio de um potencial de interação de par entre partículas U_T como representado na figura 3.2.

O potencial de par apresenta um mínimo primário e um mínimo secundário e uma barreira de energia que dependendo da profundidade dos mínimos e altura da barreira, levando em consideração as diversas condições de pH, força iônica, campo magnético e temperatura, pode-se induzir transições de fase do tipo líquido-líquido, “gás-líquido” ou fluido-sólido²⁸.

3.3 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA: MODELO *CORE-SHELL*

A superfície das nanopartículas, após o tratamento com nitrato férrico, tem sua composição modificada. Ocorre a formação de uma camada superficial de

recobrimento que previne a dissolução das nanopartículas em meio ácido. Dessa forma, do ponto de vista de sua composição química, a nanopartícula não é homogênea.

Para os coloides magnéticos, a concentração de nanopartículas é expressa em função da fração volumétrica ϕ . Esta relaciona o volume das nanopartículas com o volume da dispersão. O modelo das nanopartículas de ferrita reportado na literatura⁴⁶ é conhecido como *core-shell*, representado pela figura 3.3.

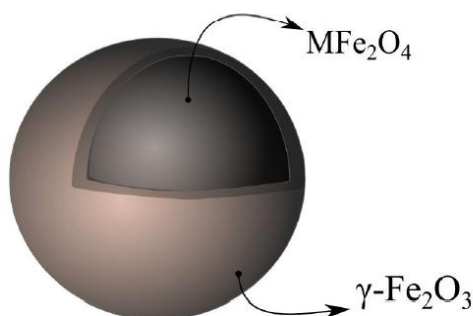


Figura 3.3 – Modelo *core-shell*.

No modelo representado a nanopartícula é composta por um núcleo e uma superfície. O núcleo possui composição igual à estequiometria da ferrita MFe_2O_4 e a camada superficial por um material enriquecido em ferro e possui composição igual à maguemita $\gamma-Fe_2O_3$. O diâmetro total da nanopartícula é obtido através da soma do diâmetro do núcleo (D_c) mais duas vezes a espessura (e) da camada superficial, o que pode ser visto na figura 3.4.

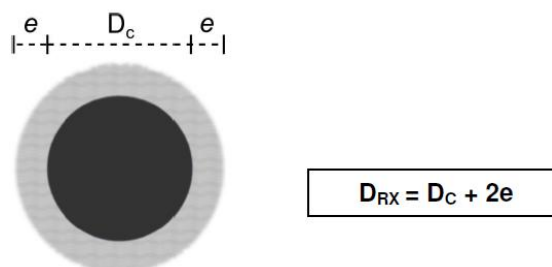


Figura 3.4 – Modelo para determinação do diâmetro total da nanopartícula, considerando o núcleo e a superfície.

Pode-se então expressar a fração volumétrica de nanopartículas (ϕ) de um EDL-MF à base de ferrita como a soma das frações volumétricas do núcleo e da superfície:

$$\phi_{\text{partícula}} = \phi_{\text{núcleo}} + \phi_{\text{superfície}} \quad (3.3)$$

Se considerar a definição de fração volumétrica como a concentração de um determinado material multiplicado ao seu volume molar tabelado, o ϕ é calculado considerando cada fase da nanopartícula, núcleo e superfície, ([M] e [Fe]) como na seguinte equação:

$$\phi = [M] V_m^{\text{núcleo}} + \frac{[Fe] - 2[M]}{2} V_m^{\text{superfície}} \quad (3.4)$$

em que [M] corresponde estequiometricamente à concentração do núcleo e $\frac{[Fe] - 2[M]}{2}$ à concentração da superfície que são determinadas através de medidas de espectrometria de absorção atômica.

3.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DAS NANOPARTÍCULAS

Finalizando as etapas de elaboração e a descrição do modelo *core-shell* é preciso caracterizar o material no que tange à composição química, forma e tamanho das partículas através de dosagens químicas por dicromatometria e/ou espectroscopia de absorção ou emissão atômica e medidas de material magnético. Técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica e medidas de magnetização e de birrefringência magneto-ótica determinam o tamanho, a forma e a polidispersão das nanopartículas.

3.4.1 Difração de Raios-X

Como se sabe, o tamanho das partículas tem um papel fundamental tanto no comportamento magnético como no magneto-óptico dos EDL-MF. Nesse sentido, objetivando-se caracterizar a estrutura cristalina das nanopartículas sintetizadas, medidas de difração de raios X foram efetuadas em nossas amostras a partir do pó das partículas após evaporação do solvente. A indexação das linhas do espectro de difração obtido permitiu determinação do parâmetro de cela, e a identificação da estrutura cristalina por comparação aos valores da tabela ASTM. Finalmente, a partir do formalismo de *Scherrer*⁴⁷, que relaciona a dimensão de nanocristais com a largura do feixe difratado, foi possível deduzir o tamanho médio das nanopartículas investigadas nesta dissertação.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As nanopartículas de EDL-MF, independente da preparação, sempre apresentam polidispersão em tamanho. Assim, utilizamos neste trabalho a técnica de microscopia eletrônica de transmissão visando a obter informações a respeito da distribuição em tamanho e da forma das partículas. As medidas foram efetuadas com um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 100 CX2 da Universidade Pierre Et Marie Curie⁴⁸ (Paris). A distribuição em tamanho para as amostras foi deduzida calculando-se o perímetro de aproximadamente 500 nanopartículas, tomadas em diferentes micrografias, com o auxílio de um *software* de análise semiautomática de imagens.

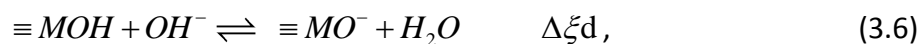
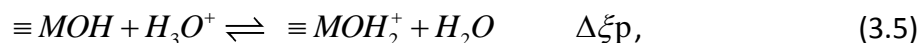
3.5 DETERMINAÇÃO DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA EM NANOCOÍDES MAGNÉTICOS PELO MÉTODO POTENCIOMÉTRICO-CONDUTIMÉTRICO MODIFICADO (MPCM)

Neste trabalho propomos a utilização de um novo método para a determinação da densidade superficial de carga de nanocoloides magnéticos, o potenciométrico-

condutimétrico modificado (MPCM). Esse método combina os princípios da titulação indireta com os do método potenciométrico-condutimétrico (MPC). Esta nova metodologia parte das titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas em meio ácido. Então, na região de titulação dos sítios superficiais das nanopartículas, deduz-se a quantidade de prótons a partir do balanço de massa medindo-se a concentração dos íons hidrônio remanescentes na dispersão após cada adição de titulante.

3.5.1 Modelização do Processo de Carregamento da Superfície das Nanopartículas

A carga da superfície de um óxido em meio aquoso é o resultado da protonação (p) e desprotonação (d) dos sítios superficiais anfotéricos, de acordo com⁴⁹:



em que $\Delta\xi_p$ e $\Delta\xi_d$ representam o número de mols de sítios superficiais protonados e desprotonados, respectivamente. No curso das titulações, as reações de transferência de prótons na superfície das nanopartículas são acompanhadas de neutralização no seio da solução⁴⁹:



em que $\Delta\xi_n$ representa o número de mols de íons hidrônio neutralizados.

A adição de alíquotas de soluções ácidas ou básicas altera a quantidade de matéria de íons hidrônio ΔnH^+ e hidroxila ΔnOH^- livres no seio da solução. Dessa forma, a partir das equações de protonação e de desprotonação dos sítios superficiais, o balanço de massa correspondente à quantidade de matéria de íons hidrônio e hidroxila livres no seio de um EDL-MF pode ser escrita como:

$$\Delta nH^+ = \Delta n(HA) - \Delta \xi p + \Delta \xi d - \Delta \xi n, \quad (3.8)$$

$$\Delta nOH^- = \Delta n(MeOH) - \Delta \xi n, \quad (3.9)$$

em que $\Delta n(HA)$ e $\Delta n(MeOH)$ representam, respectivamente, o número de mols de ácido e de base adicionados.

Subtraindo as equações (3.8) e (3.9) pode-se determinar o balanço de massa global envolvendo as quantidades de matéria de íons hidrônio e hidroxila livres:

$$\Delta nH^+ - \Delta nOH^- = \Delta n(HA) - \Delta n(MeOH) - \Delta \xi p + \Delta \xi d. \quad (3.10)$$

É importante frisar que a quantidade líquida de cargas na superfície das partículas (Δc) corresponde à diferença do número de mols de sítios protonados e desprotonados:

$$\Delta c = \Delta \xi p - \Delta \xi d. \quad (3.11)$$

Assim, partindo-se de uma amostra de EDL-MF em meio ácido, no curso da titulação o balanço de massa pode ser escrito como:

$$\Delta nH^+ - \Delta nOH^- = n_{H^+}^0 - (n_{OH^-}^0 + n_{OH^-}^{ad}) + \Delta c, \quad (3.12)$$

em que $n_{H^+}^0$ e $n_{OH^-}^0$ correspondem respectivamente à quantidade de matéria de íons hidrônio e hidroxila livres no início da titulação e $n_{OH^-}^{ad}$ ao número de mols de base forte titulante adicionada.

Pode-se, então, escrever a quantidade de matéria de cargas superficiais como:

$$\Delta c = n_{OH^-}^{ad} + n_{OH^-}^0 - \Delta nOH^- + \Delta nH^+ - n_{H^+}^0. \quad (3.13)$$

Finalmente, o módulo do valor da densidade superficial de carga é dado por:

$$|\sigma_0| = \frac{\Delta c \cdot F}{A_T \cdot 2}, \quad (3.14)$$

em que F é a constante de *Faraday* e A_T é a área superficial total das nanopartículas. No caso, as partículas são consideradas como esferas maciças cujo diâmetro médio é calculado por difratometria de raios X.

A dependência de σ_0 com o pH, de acordo com a essa modelização, decorre do balanço de massa das espécies envolvidas no curso da titulação, segundo a equação (3.13). Quando a quantidade líquida de cargas na superfície das partículas atinge seu valor máximo a superfície está saturada em cargas. Isto ocorre tipicamente em regiões de pH's extremos:

- pH ≤ 3 : $\Delta \xi_d \rightarrow 0$; ou
- pH ≥ 11 : $\Delta \xi_p \rightarrow 0$.

Nesse sentido, nossa análise será restrita ao intervalo $3 \leq pH \leq 11$.

3.5.2 Titulações Potenciométricas e Condutimétricas Simultâneas

As titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas foram efetuadas considerando 40 mL das amostras, empregando-se solução de hidróxido de sódio como titulante. O procedimento foi feito com bureta automática Metrohm 715 DOSIMAT. As medidas potenciométricas foram obtidas com o pH-metro Metrohm 713, utilizando um eletrodo de pH de dupla junção, que inclui uma ponta salina para evitar o contato direto da dispersão coloidal com a membrana de vidro. Os resultados de condutimetria foram obtidos com o condutímetro Metrohm 712 com uma célula condutimétrica especial para meio coloidal.

A condutividade elétrica κ das nossas amostras é determinada indiretamente pela medida da condutância correspondente da solução e a constante da célula que depende de uma geometria da montagem experimental. A constante de célula foi

obtida medindo-se a condutividade de uma solução-padrão de cloreto de potássio (KCl) 3 mol L^{-1} de condutividade conhecida³¹.

A determinação potenciométrica do pH de uma solução baseia-se na medida da diferença de potencial entre a célula feita de um eletrodo de vidro sensíveis à atividade de íons de hidrogênio e de um típico eletrodo de referência de cloreto de prata. O potencial do eletrodo de vidro, o qual surge devido a um processo complexo, na interface da membrana de vidro e é proporcional ao pH, é medida usando um potenciostato. A medida direta do pH é obtida após a calibração do aparelho nas gamas de pH ácido e de base, utilizando soluções tampão padrão (Merck) de pH igual a 4, 7 e 9, respectivamente³¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERÍSTICAS DAS NANOPARTÍCULAS E DOS NANOCOÍDES INVESTIGADOS

A figura 4.1 mostra um difratograma típico obtido para nanopartículas da amostra Mn2. Após os cálculos dos valores das distâncias interplanares pela equação de *Bragg* e a comparação da intensidade relativa dos picos de difração com os valores ASTM (*American Society for Testing Materials*), foi possível indexar os picos característicos associados às famílias de planos reticulares (*hkl*) da estrutura cristalina, confirmando a estrutura do tipo espinélio.

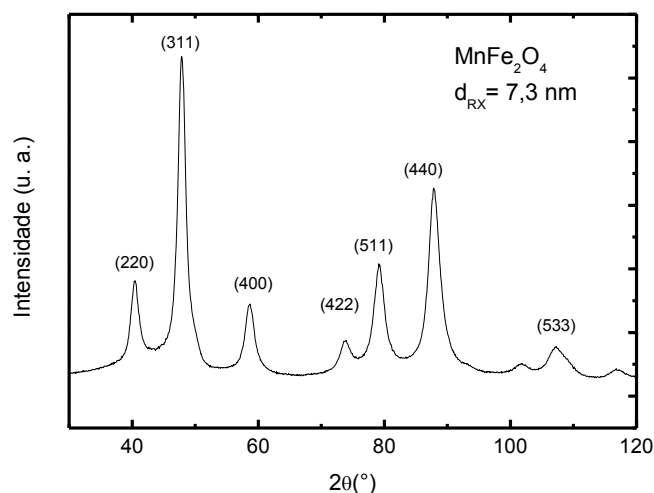


Figura 4.1 – Difratograma de raios X das nanopartículas da amostra Mn2.

Com os resultados das medidas de raios X foi possível estimar o diâmetro médio das partículas das amostras investigadas por meio da equação de *Scherrer*⁴⁷, que relaciona o tamanho cristalino com a largura do pico:

$$d_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} , \quad (4.1)$$

em que β é a largura a meia altura do pico de difração mais intenso, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e k é uma constante relacionada à

geometria das partículas (no caso das nanopartículas esféricas $k = 0,9$). No caso da amostra Mn2 o diâmetro médio encontrado foi de 7,3 nm.

A figura 4.2 exibe uma micrografia típica obtida para uma amostra de ferrofluido a base de ferrita de manganês. Como se pode verificar, as nanopartículas são aproximadamente esféricas e apresentam certa polidispersão em tamanho.

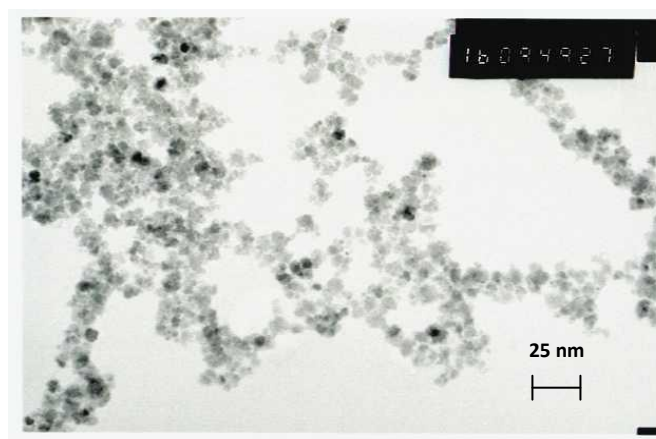


Figura 4.2 – Micrografia típica de nanopartículas de ferrita de manganês obtida por microscopia eletrônica de transmissão.

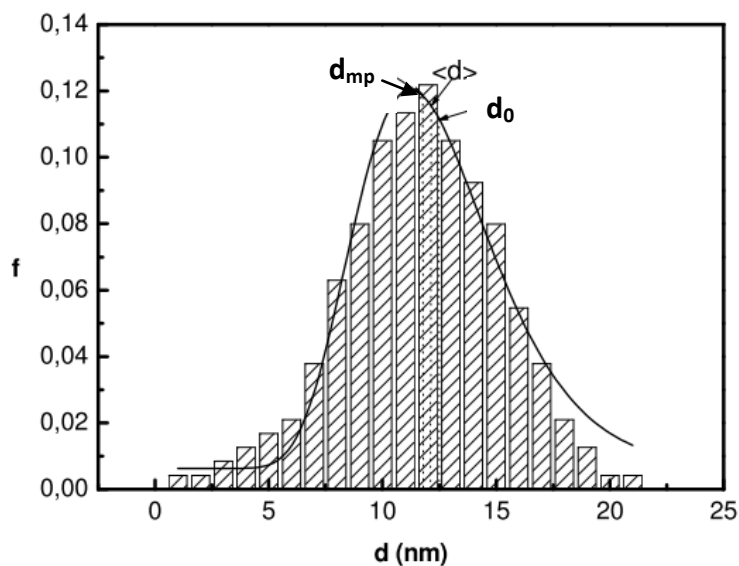


Figura 4.3 – Histograma da distribuição em tamanho de nanopartículas à base de ferrita de manganês. A curva traçada representa o ajuste empregando uma função do tipo log-normal.

Na figura 4.3 encontra-se o histograma em tamanho correspondente às partículas da micrografia anterior. O histograma foi bem ajustado por uma função do tipo log-normal, de acordo com a equação a seguir:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp \left[-\frac{1}{2s^2} \left(\ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right], \quad (4.2)$$

em que d_0 é o diâmetro característico e s é a largura característica relacionada à polidispersão. O diâmetro mais provável para a distribuição é dado por $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$ (pico da curva) e o diâmetro médio por $\langle d \rangle = d_0 \exp(-s^2/2)$. Também se relaciona a polidispersão ao d_{RX} por $d_{RX}^{calc} = d_0 \exp(2,5s^2)$, sendo este valor uma estimativa para o valor obtido por meio de medidas de difração de raios X. No caso da amostra Mn2, foram determinados $d_0 = 6,4$ nm e $s = 0,27$. Os diâmetros de raios X medido ($d_{RX} = 7,3$ nm) e calculado ($d_{RX}^{calc} = 7,7$ nm) estão em ótima concordância. Vale destacar que para as outras amostras investigadas, os histogramas ajustados pela distribuição log-normal mostraram uma polidispersão média típica de 0,3.

A tabela 4.1 sumariza dados referentes aos sóis magnéticos ácidos estáveis investigados neste trabalho (EDL-MF).

Tabela 4.1 Resultados dos diâmetros médios e valores das frações volumétricas para todas as amostras investigadas.

Amostra	Ferrita	d_{RX} (nm)	ϕ (%)
Co1	CoFe ₂ O ₄	4,5	3,0
Co2	CoFe ₂ O ₄	5,9	4,5
Co3	CoFe ₂ O ₄	7,5	3,2
Co4	CoFe ₂ O ₄	8,8	6,7
Co5	CoFe ₂ O ₄	11,6	6,6
Mn1	MnFe ₂ O ₄	4,2	7,6
Mn2	MnFe ₂ O ₄	7,3	7,7
Cu	CuFe ₂ O ₄	8,6	3,0
Fe	γ -Fe ₂ O ₃	12,0	2,3

4.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA DE NANOCOÍDES MAGNÉTICOS DO TIPO EDL PELO MÉTODO POTENCIOMÉTRICO-CONDUTIMÉTRICO MODIFICADO

A partir dos resultados das titulações simultâneas e da equação 3.14 foram calculados os valores de saturação da densidade superficial de carga para as amostras investigadas (tabela 4.2).

Tabela 4.2 Valores da carga de saturação e tamanho médio para todas as amostras.

Amostra	d_{RX} (nm)	σ_0^{sat} (C/m ²)
Co1	4,5	0,15
Co2	5,9	0,21
Co3	7,5	0,24
Co4	8,8	0,24
Co5	11,6	0,27
Mn1	4,2	0,12
Mn2	7,3	0,21
Cu	8,6	0,26
Fe	12,0	0,28

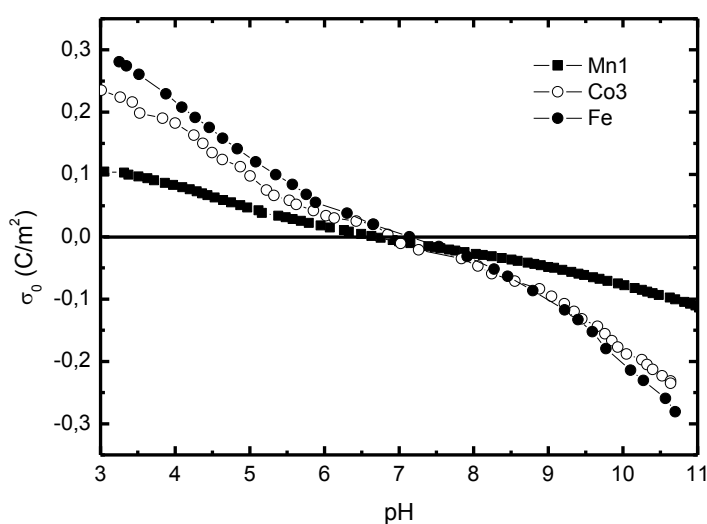


Figura 4.4 – pH-dependência da densidade superficial de carga determinada com o MPCM. O coloide encontra-se estável em pH's extremos em que a superfície está saturada em cargas.

Na figura 4.4, caracterizamos quantitativamente a pH-dependência da densidade superficial de carga no caso das amostras Mn1, Co3 e Fe. Como pode ser visto, na região de neutralidade, a densidade de carga tende a zero para todas as amostras, enquanto que em pH's extremos próximos a 3,0 ou a 11 o valor de saturação (σ_0^{sat}) é alcançado.

Esses resultados estão de acordo com observações empíricas em que os EDL-MF se encontram estáveis em pH's ácido ou básico e coagulam em pH neutro. É importante destacar ainda que o perfil das curvas σ_0 versus pH se assemelham para todas as amostras, diferindo apenas no valor de saturação da densidade superficial de carga, o qual varia com o diâmetro médio. Como já destacado no capítulo 1, isto é um reflexo de efeitos de interface e de tamanho finito que se manifestam principalmente nas amostras de menor tamanho.

4.3 ANÁLISE COMPARATIVA DOS MÉTODOS MPC E MPCM

Anastassiades e colaboradores⁵⁰ propuseram uma metodologia inovadora para extração e preparo de amostras de resíduos de pesticidas denominado QuEChERS (do inglês, *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*), que foi traduzido para o português, segundo Prestes *et al.*⁵¹, como rápido, fácil, econômico, efetivo, robusto e seguro. Esses parâmetros podem servir para avaliar qualquer nova metodologia analítica ou de determinação e serão aplicados no caso do MPCM na determinação do valor de saturação da densidade superficial de carga de EDL-MF.

No que tange aos aspectos de facilidade, rapidez, economia e segurança, o MPCM é equivalente ao MPC, pois o procedimento experimental e os reagentes empregados são rigorosamente os mesmos.

A robustez de um método mede a sensibilidade que este apresenta em face de pequenas e deliberadas variações em seus parâmetros⁵², tais como: uso por diferentes laboratórios, diferentes analistas, aplicação com diferentes instrumentos, investigação em diferentes lotes de reagentes, em diferentes dias, etc. Assim, quanto maior a reprodutibilidade dos resultados em relação à variedade de condições normais dos

testes, maior a robustez do método⁵³. Nesse sentido, objetivando-se avaliar a robustez do MPCM, foram propostas variações deliberadas em dois de seus parâmetros: fração volumétrica das amostras e o tipo de eletrodo utilizado nas medidas potenciométricas de pH.

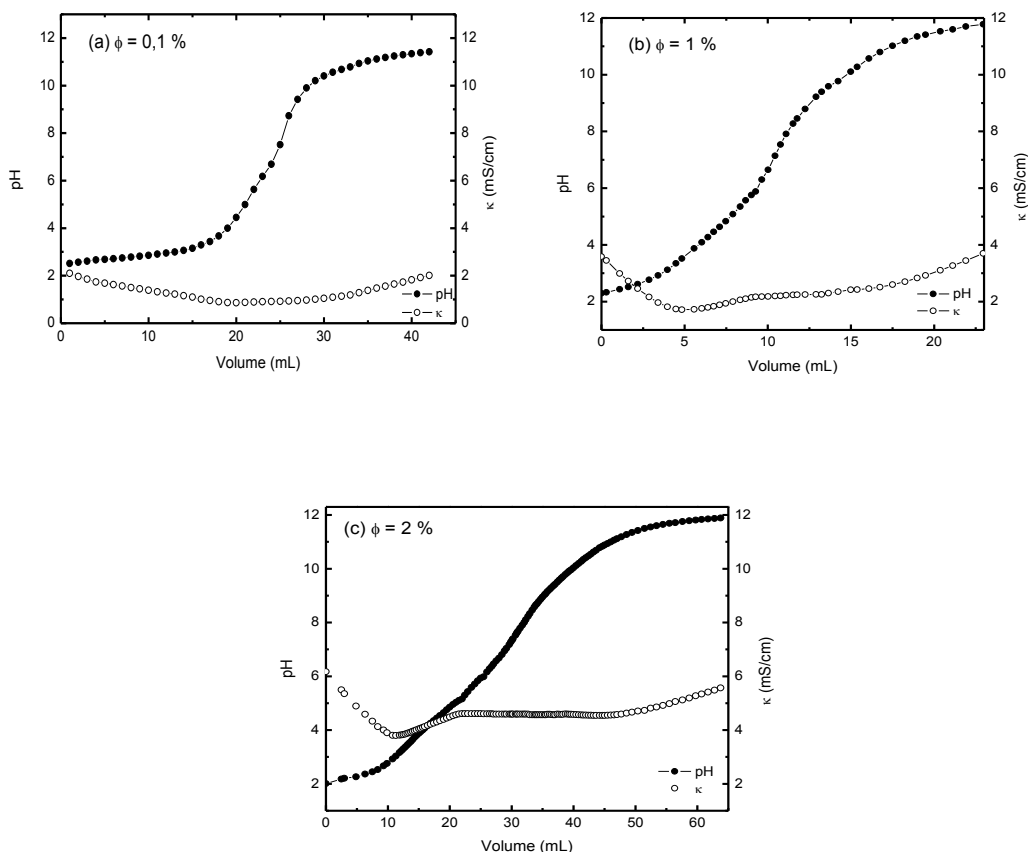


Figura 4.5 – Curvas potenciométricas e condutimétricas simultâneas para amostras com diferentes frações volumétricas.

No caso da fração volumétrica das amostras, a variação da concentração em número de partículas afeta diretamente a estabilidade coloidal do sistema, pois o componente dipolar magnético de interação depende sensivelmente da concentração²⁸. Para amostras de nanopartículas com polidispersão e tamanho médio próximos, quanto maior a fração volumétrica, maior o valor do termo de acoplamento magnético. Com isso, o componente de interação magnética do Potencial X-DLVO pode-se tornar importante o suficiente para induzir transições de fase do tipo fluido-

sólido, em determinada condição de pH. Isso tende a acarretar dificuldades operacionais no curso da titulação e, portanto, na determinação da densidade superficial de carga das nanopartículas. Para testar essa hipótese, foram realizadas titulações em amostras de coloides magnéticos com frações volumétricas iguais a 0,1 %, 1,0 % e 2,0 %, ou seja, em uma escala de 1:10:20 em termos de concentração, o que se mostra pertinente para sondar a robustez do método. A figura 4.5 ilustra as curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica obtidas. Como se pode notar, as curvas exibem o mesmo comportamento qualitativo, sendo que as inflexões na amostra mais diluída são menos pronunciadas. Independentemente da fração volumétrica da amostra, os valores de saturação da densidade superficial de carga estão em plena concordância (tabela 4.3). Vale ressaltar que em determinações de comuns emprega-se uma fração volumétrica de 1 %, valor que permite bom compromisso entre a definição dos pontos de equivalência e economia de amostra.

Tabela 4.3 Cálculo valor de saturação da carga superficial das nanopartículas em amostras de diferentes frações volumétricas.

$\phi(\%)$	$\sigma_0^{sat} (C/m^2)$
0,1	0,27
1,0	0,28
2,0	0,28

Com respeito ao tipo de eletrodo utilizado nas medidas de pH, as titulações potenciométricas efetuadas em sistemas coloidais geralmente apelam para o uso de dispositivos especiais, como os utilizados neste trabalho, que são desenvolvidos especificamente para o uso em meios particulados e de alta viscosidade. Esses eletrodos apresentam tipicamente uma dupla junção, que inclui uma ponte salina para prevenir o contato direto da dispersão coloidal com a membrana de vidro. Para avaliar a reprodutibilidade dos resultados, foi feita uma titulação potenciométrica em uma alíquota da amostra Fe ($\phi = 1\%$), utilizando simultaneamente um eletrodo de pH comum, e outro com características específicas para meios coloidais, conectados a diferentes pHmetros de mesmo modelo. A figura 4.6 mostra os resultados da resposta

de ambos os eletrodos, em que se pode verificar variações de pH praticamente iguais para mesmos volumes de titulante adicionados.

As variações deliberadas propostas no método em estudo estiveram dentro de limites de exatidão e precisão aceitáveis, portanto é razoável admitir que o método possui robustez intrínseca e tais variações podem ser incorporadas ao procedimento, nas condições investigadas, quando conveniente.

O diferencial do MPCM está na modelização do processo de geração de carga superficial e na forma de cálculo do número de sítios carregados das partículas e sua dependência com o pH da dispersão. Isso impacta principalmente no aspecto da efetividade dentro do contexto da metodologia QuEChERS.

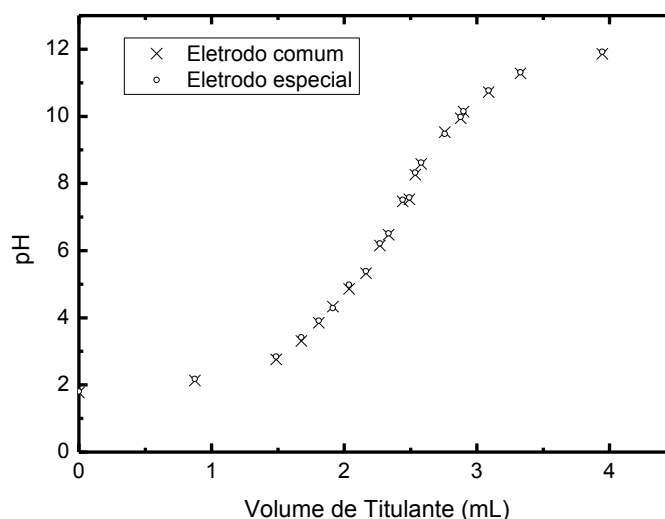


Figura 4.6 – Respostas obtidas com diferentes eletrodos na determinação do pH de amostras idênticas em função do volume de titulante adicionado.

Considerando efetividade como sendo a capacidade de um método de gerar resultados confiáveis e responder ao que ele se propõe de maneira eficiente, pode-se concluir que o MPCM logrou o êxito nesse quesito. Como destacado na tabela 4.4, os valores de saturação da densidade superficial de carga das amostras investigadas pelos métodos MPC e MPCM apresentaram no geral uma diferença pouco significativa, exceto no caso da amostra Co1.

Cumpra-se evidenciar, no entanto, que os valores de saturação da carga estrutural calculados com o método proposto neste trabalho são quase sempre menores do que aqueles determinados com o MPC. Para investigar esse comportamento, empregou-se o teste não paramétrico de *Wilcoxon*⁵⁴ com nível de significância de 5 %. Esse teste proporciona a análise dos escores de diferenças das determinações obtidas no caso de duas amostras relacionadas. A hipótese nula testada foi de que o escore seria igual para os dois tratamentos, ou seja, não haveria diferença entre as medidas dos dois métodos. A hipótese alternativa foi de que haveria diferença entre os escores dos dois tratamentos, mais precisamente, se um dos métodos apresenta valores menores que o do outro. Comparando o valor crítico T obtido do teste estatístico ($T = 28$) com o valor tabelado ao nível de 5 %, concluiu-se que os dois métodos não são equivalentes, sendo que o MPCM tende a fornecer resultados de carga estrutural de saturação com menor valor. Se os dois métodos fossem equivalentes, isto é, se a hipótese nula fosse verdadeira, seria de se esperar que algumas das maiores diferenças na determinação de σ_0^{sat} fossem positivas e outras negativas, o que não foi verificado.

Tabela 4.4 Resultados dos valores de saturação da carga superficial das nanopartículas investigadas com os dois métodos.

Amostra	d_{RX} (nm)	$ \sigma_0^{SAT} $ (C m ⁻²) MPC	$ \sigma_0^{SAT} $ (C m ⁻²) MPCM	Diferença (%)
Co1	4,5	0,19	0,15	-21,1
Co2	5,9	0,22	0,21	-4,6
Co3	7,5	0,24	0,24	0,0
Co4	8,8	0,26	0,24	-7,7
Co5	11,6	0,29	0,27	-6,9
Mn1	4,2	0,12	0,12	0,0
Mn2	7,3	0,23	0,21	-8,7
Cu	8,6	0,28	0,26	-7,1
Fe	12,0	0,29	0,28	-3,5

O fato de o MPCM resultar em valores absolutos menores que o MPC provavelmente se relaciona à incerteza na determinação do primeiro ponto de equivalência das curvas de titulação condutimétrica pelo método gráfico. Como o MPCM se baseia no balanço de massa envolvendo o processo de protonação e

desprotonação dos sítios superficiais, é preciso garantir que todo o ácido forte presente no seio da dispersão coloidal tenha sido neutralizado até o primeiro ponto de equivalência. Todavia, os métodos gráficos de determinação de pontos de inflexão pela extrapolação das porções lineares das curvas, empregados nesta investigação, apresentam geralmente um erro de 10 %⁵⁵, o que pode ter impactado na determinação de σ_0^{sat} pelo MPCM.

Ainda sob a óptica da efetividade, a dependência do valor de saturação da carga superficial das nanopartículas com o tamanho investigada pelo MPCM mostra forte similaridade com os resultados obtidos com o MPC. A figura 4.7 mostra a variação de σ_0^{sat} com o diâmetro médio das nanopartículas determinada pelos dois métodos. Os pontos foram ajustados pela mesma expressão fenomenológica (equação 1.19) proposta por Campos e colaboradores⁴⁰. De acordo com os dados sumarizados na tabela 4.5, independentemente do método, as nanopartículas investigadas apresentam um diâmetro crítico d_c para o carregamento da superfície em torno de 3 nm e um valor máximo de densidade superficial de carga σ_0^{max} próximo a $0,3 \text{ C m}^{-2}$, característico de uma superfície totalmente ionizada. Esses resultados revelam, sem ambiguidade, que o método proposto neste trabalho é efetivo.

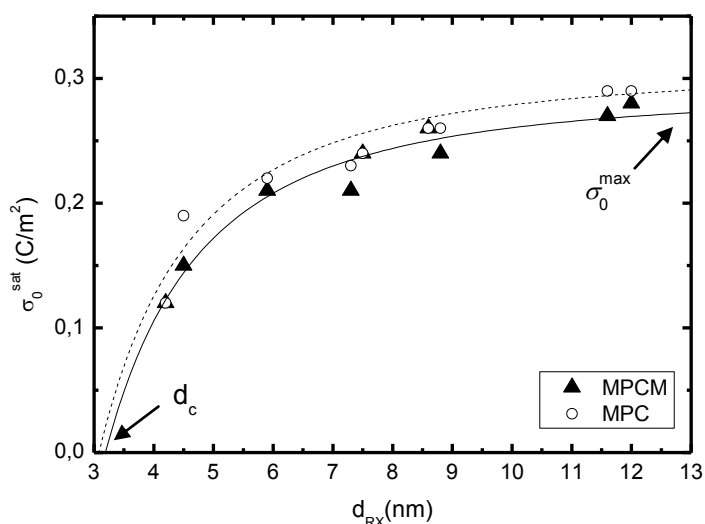


Figura 4.7 – Comparação dos métodos na determinação da dependência do valor de saturação da carga superficial com o tamanho para as amostras investigadas.

Frente aos quesitos da metodologia inovadora QuEChERS, conclui-se que o método proposto neste trabalho, apesar de não ser equivalente ao MPC para determinação do valor de saturação da densidade superficial de carga de nanopartículas de EDL-MF, mostra-se tão efetivo e robusto quanto ele.

Tabela 4.5 Comparação dos métodos na determinação dos parâmetros de dependência do valor de saturação da carga superficial

Parâmetro	MPC	MPCM
d_c (nm)	3,1	3,2
σ_0^{max} (C/m ²)	0,31	0,29

Quanto à pH-dependência da carga superficial, deve-se destacar que ambos os métodos apresentam resultados gerais concordantes. Na figura 4.8 está plotada a variação da densidade superficial de carga para a amostra Fe determinada com ambos os métodos. Como se pode notar, as curvas apresentam um ponto de carga nula (PCN) comum além de um mesmo perfil: o módulo do valor da carga estrutural decresce no intervalo $\text{pH} < \text{PCN}$, e volta a crescer para $\text{pH} > \text{PCN}$ atingindo o valor de saturação. É importante evidenciar que a simetria e o aspecto sigmoidal da curva determinada com o MPC resultam da utilização do modelo teórico de 2-pK, que pressupõe não somente a existência de um meio coloidal perfeitamente homogêneo, mas também um estado de equilíbrio químico para cada ponto experimental obtido. Na prática, essas condições não podem ser satisfeitas pois, no curso da titulação, o descarregamento da superfície das nanopartículas induz transições de fase com formação de floculados e coagulados, que são minimizados pelo emprego de uma agitação vigorosa. Ainda, para se alcançar a condição de equilíbrio químico após cada adição de reagente titulante seria necessário um tempo muito extenso, o que tornaria o método muito menos atrativo. Diferentemente, com o MPCM a concentração dos sítios superficiais carregados é calculada pelo balanço de massa entre a quantidade de prótons fixados ou removidos da superfície e a quantidade de prótons iniciais e neutralizados no seio da dispersão, que pode ser verificado a partir da leitura do pH do meio para cada adição de solução de titulante. Dessa forma, a curva obtida com o MPCM reflete mais

fielmente o processo de transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão no processo de carregamento/descarregamento das nanopartículas.

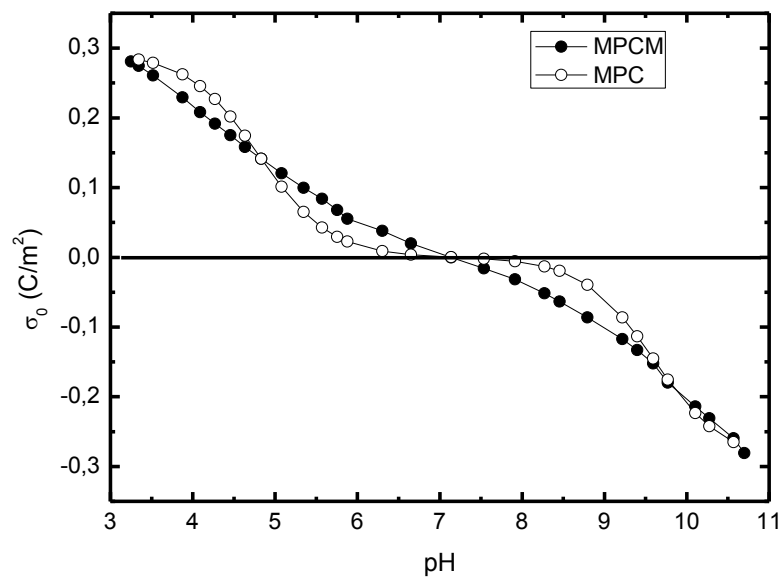


Figura 4.8 – Variação da densidade superficial de carga para a amostra Fe determinada pelos métodos MPC e MPCM.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este trabalho teve como objetivo geral a investigação do processo de geração de carga na superfície de nanopartículas de ferritas empregadas na elaboração de nanocoloides magnéticos do tipo EDL. Investigamos as principais metodologias de determinação da densidade de carga de nanocoloides magnéticos aquosos publicadas na literatura que são o método potenciométrico indireto e o método potenciométrico-condutimétrico. Neste contexto, propusemos a utilização de um novo método para a determinação da densidade superficial de carga de nanocoloides magnéticos, o potenciométrico-condutimétrico modificado (MPCM), que combina os princípios da titulação indireta com os do método potenciométrico-condutimétrico (MPC) a partir do balanço de massa medindo-se a concentração dos íons hidrônio remanescentes na dispersão após cada adição de titulante. Com a nova modelização, foi possível estimar a quantidade líquida de sítios superficiais carregados em função do pH do nanocoloide magnético.

A partir do método proposto determinamos o valor de saturação da densidade superficial de carga das amostras estudadas de nanocoloides magnéticos. Os resultados encontrados estão de acordo com observações empíricas em que os EDL-MF se encontram estáveis em pH's ácido ou básico e coagulam em pH neutro. Com o método QuEChERS (do inglês, *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*) foi possível avaliar o método proposto. No que tange aos aspectos de facilidade, rapidez, economia e segurança, o MPCM se mostrou equivalente ao MPC. Possui robustez intrínseca e efetividade.

Os valores de saturação da densidade superficial de carga das amostras investigadas pelos métodos MPC e MPCM apresentaram no geral uma diferença pouco significativa, sendo que os valores de saturação da carga estrutural calculados com o método proposto neste trabalho foram quase sempre menores do que aqueles determinados com o MPC, o que foi investigado pelo teste não paramétrico de Wilcoxon. Concluimos que o fato de o MPCM resultar em valores absolutos menores que o MPC provavelmente se relaciona à incerteza na determinação do primeiro ponto de equivalência das curvas de titulação condutimétrica pelo método gráfico.

Quanto à pH-dependência da carga superficial, deve-se destacar que ambos os métodos apresentaram resultados gerais concordantes. Verificamos que a curva obtida com o MPCM reflete mais fielmente o processo de carregamento elétrico da superfície das nanopartículas, já que não requer o estado de equilíbrio para o processo de transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão.

REFERÊNCIAS

- ¹ W. Stumm, J. J. Morgan. ***Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria In Natural Waters***. J. Willey & Sons, New York, (1981).
- ² R. F. Navarro, Revista Eletrônica de Materiais e Processos. **1** (2006) 1.
- ³ L. F. C. P. de Lima, Cerâmica. **43** (1997) 281.
- ⁴ S. F. do Nascimento, *Tese de Doutorado*. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, (2005).
- ⁵ M. J. Junior, L. C. Varanda, Química Nova na Escola. **9** (1999) 9.
- ⁶ R. J. Hunter. ***Foundations of Colloid Science***. Oxford science publications, Clarendon Press, (1989).
- ⁷ A. de O. Cardoso, *Tese de Doutorado*. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, (2007).
- ⁸ E. R. de A. Lima, *Tese de Doutorado*. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, (2008).
- ⁹ W. Norde. ***Colloids and Interfaces in Life Sciences***. Marcel Dekker, New York (2003).
- ¹⁰ A. F. C. Campos, *Tese de Doutorado*. Universidade de Brasília - UnB, Brasília, (2005).
- ¹¹ I. T. Neckel, *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, (2009).
- ¹² D. J. Shaw. ***Introduction to Colloid & Surface Chemistry***. Butterworth-Heinemann, Oxford (1992).
- ¹³ S. W. Charles, R. Chandrasekhar, K. O'Grady, M. Walker, J. Appl. Phys. **64** (1998) 2.
- ¹⁴ M. Quesada-Pérez, J. Callejas-Fernández, R. Hidalgo-Álvarez, J. Colloid Interface Sci. **233** (2001) 280.

- ¹⁵ B. M. Bervovsky, V. F. Medvedev, M. S. Krakov, ***Magnetic Fluids: Engineering Applications***. Oxford University Press, Oxford, (1993).
- ¹⁶ J. M. Gallo, U. Häffeli. Cancer Res. **57** (1997) 3063.
- ¹⁷ R. Massart, IEEE Trans Magnetics **17** (1981) 1247.
- ¹⁸ I. Hilger, R. Hiergeist, R. Hergt, K. Winnefeld, H. Schubert, W. A. Kaiser, Invest. Radiol. **37** (2002) 580.
- ¹⁹ E. Hasmonay, A. Bee, J.-C. Bacri, R. Perzynski, J. Phys. Chem. B **103** (1999) 6421.
- ²⁰ E. Hasmonay, E. Dubois, S. Neveu, J. -C. Bacri, R. Perzynski, Eur. Phys. J. B **21** (2001) 19.
- ²¹ B. D. Cullity. ***Introduction to Magnetic Materials***. Addison-Wesley Publishing Compnay, Massachusetts, (1972).
- ²² R. Eisberg, R. Resnick. ***Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles***. Wiley, New York, (1985).
- ²³ R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, E. Hasmonay, J. Magn. Magn Mater. **149** (1995) 1.
- ²⁴ R. M. Pashley e M. E. Karaman. ***Applied Colloid and Surface Chemistry***. John Wiley & Sons Ltd, (2004).
- ²⁵ J.N. Israelachvili. ***Intermolecular and Surface Forces***. Academic Press, New York, (1985).
- ²⁶ C. J. van Oss. ***Interfacial Forces in Aqueous Media***. Marcel Dekker, New York, (1994).
- ²⁷ J. Azeredo, J. Visser, R. Oliveira. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **14** (1999) 141.
- ²⁸ A. F. C. Campos, E. P. Marinho, M. de A. Ferreira, F. A. Tourinho, F. L. de O. Paula, J. Depeyrot, Braz. J. Phys. **39** (2009) 230.
- ²⁹ A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, J. Depeyrot. J. Magn. Magn. Mater. **289** (2005) 171.

- ³⁰ P. C. Scholten, ***Colloid Chemistry of Magnetic Fluids. Thermomechanics of magnetic fluids***. Berkovsky, Hemisphere Publishing Corporation, Bristol, (1978).
- ³¹ A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot, Eur. Phys. J. E **6** (2001) 29.
- ³² F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, J. Mater. Sci. **25** (1990) 3249.
- ³³ J. –C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, J. Magn. Magn Mater. **85** (1990) 27.
- ³⁴ J. –C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, J. –N. Pons, J. Roger, Proc. of the Workshop on Biophysical Fields, Les Houches 59 Springer-Verlag (1996).
- ³⁵ E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, J. C. Bacri, R. Perzynski, Prog. Colloid Polym. Sci. **104** (1997) 173.
- ³⁶ R. J. Hunter. ***Zeta Potential in Colloid Science***. Academic Press, London, (1981).
- ³⁷ F. Gaboriaud, J. –J. Ehrhardt, Geochim. Cosmochim. Acta **60** (2003) 967.
- ³⁸ W. Stumm, J. J. Morgan. ***Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria In Natural Waters***. J. Willey & Sons, New York, (1981).
- ³⁹ A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, R. Aquino, J. Depeyrot, J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007) 2847.
- ⁴⁰ A. F. C. Campos, R. Aquino, F. A. Tourinho, F. L. O. Paula, J. Depeyrot, Eur. Phys. J. E. **36** (2013) 42.
- ⁴¹ Rosensweig, R. E., Nestor, J. W. and Timmins, R. S. ***Ferrohydroynamics fluids for direct conversion of heat energy***. In Matter. Associ. Direct Energy Convers. Proc. Symp. AIChE-I. Chem. Eng. Ser. **5** (1965) 104.
- ⁴² B. M. Berkovsky. ***Thermomechanics of Magnetic Fluids – Theory and Applications***. Hemisphere Publishing Corporation, London, (1990).

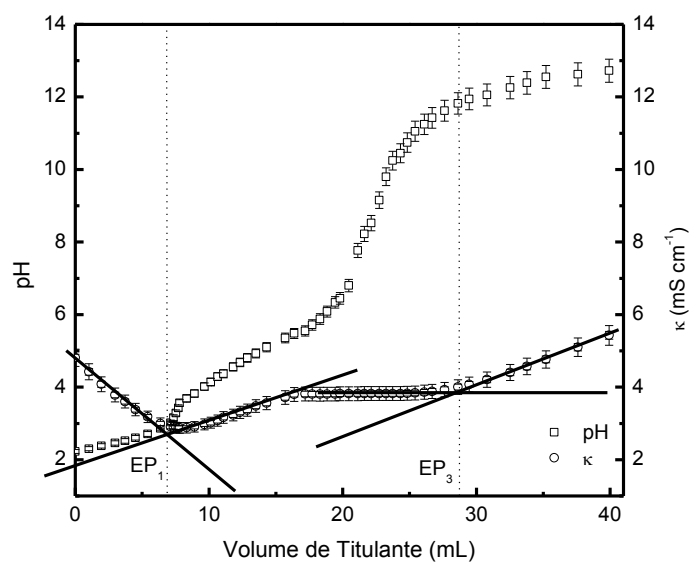
- ⁴³ M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. Silva, M. C. F. L. Lara, J. Phys. Chem. B, **105** (2001) 1168.
- ⁴⁴ R. M. Cornell. *Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization*. VCH – Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1991).
- ⁴⁵ R. Aquino, F. A. Tourinho, R. Itri, M. C. F. L. Lara and J. Depeyrot, J. Magn. Magn. Mater. **252** (2002) 23.
- ⁴⁶ J. A. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, G. J. Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, R. Perzynski. J. Phys Chem. C. **112** (2008) 6220.
- ⁴⁷ H. P. Klug, L. E. Alexander. *X-rays Diffraction Procedures*. J. Wiley & Sons, New York, (1962)
- ⁴⁸ R. Aquino, *Thèse de Doctorat*, Brasília (2003).
- ⁴⁹ T. Preocanin, N. Kallay. Original Scientific Paper, Croatia (1998).
- ⁵⁰ M. Anastassiades, S. Lehotay, D. Stajnbaher, F. J. Schenck, J. AOAC Int. **83** (2003) 412.
- ⁵¹ O. D. Prestes, C. A. Friggi, M. B. Adaime, R. Zanella. Química Nova. **6** (2009) 1620.
- ⁵² Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, (2003).
- ⁵³ United States Pharmacopeia Convention; US Pharmacopeia 24, Validation of Compendial Methods <1225>, Rockville, (1999).
- ⁵⁴ G. E. Noether. *Introduction to Statistics: A Nonparametric Approach* Houghton Mifflin, Boston, (1976).
- ⁵⁵ E. Chromiak, Analyst **120** (1995) 149.

APÊNDICE

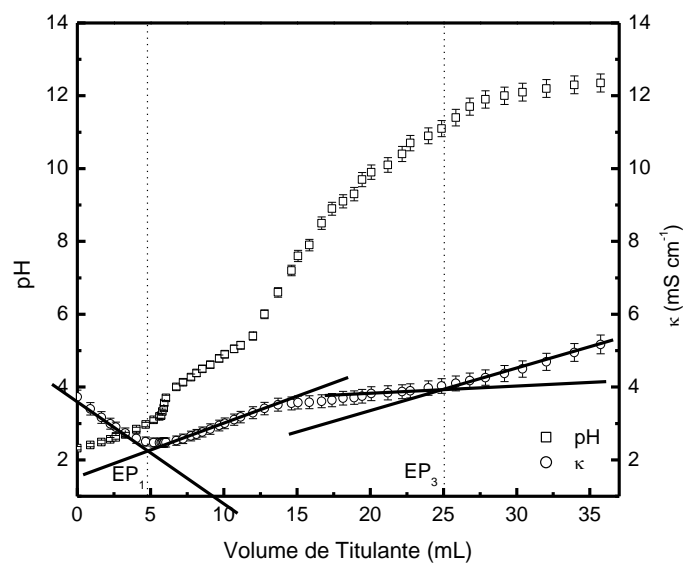
APÊNDICE

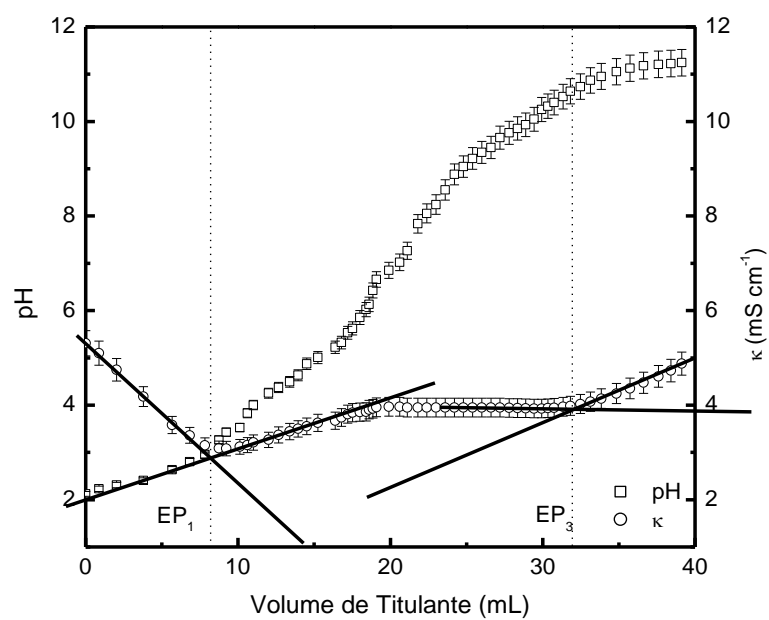
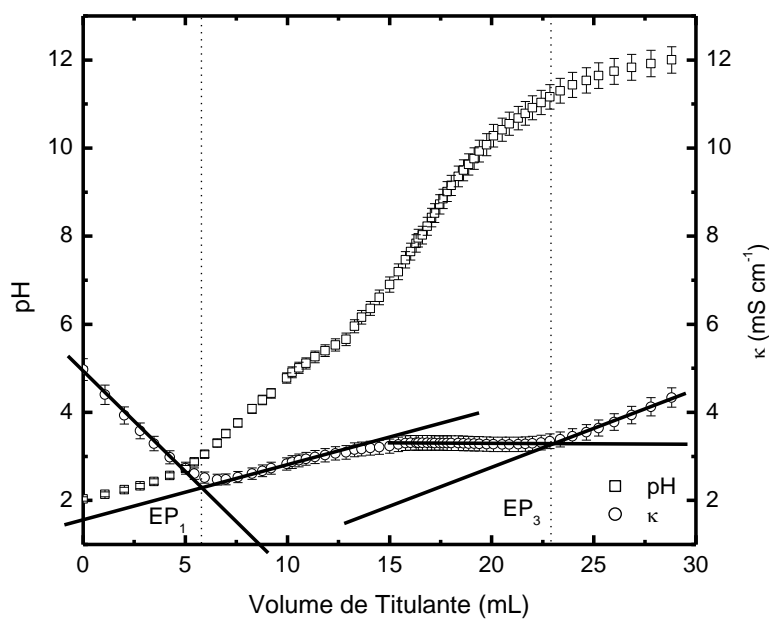
APÊNDICE A – Curvas das titulações simultâneas para todas as amostras.

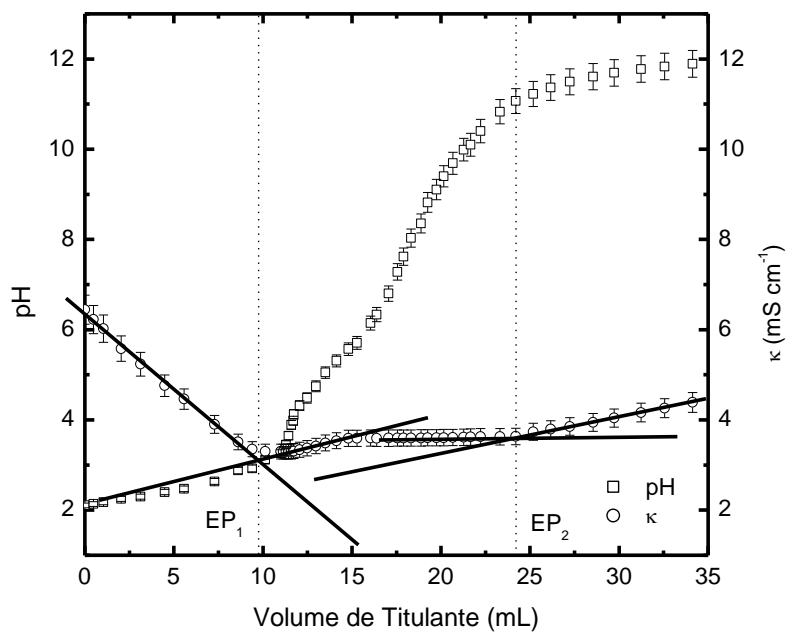
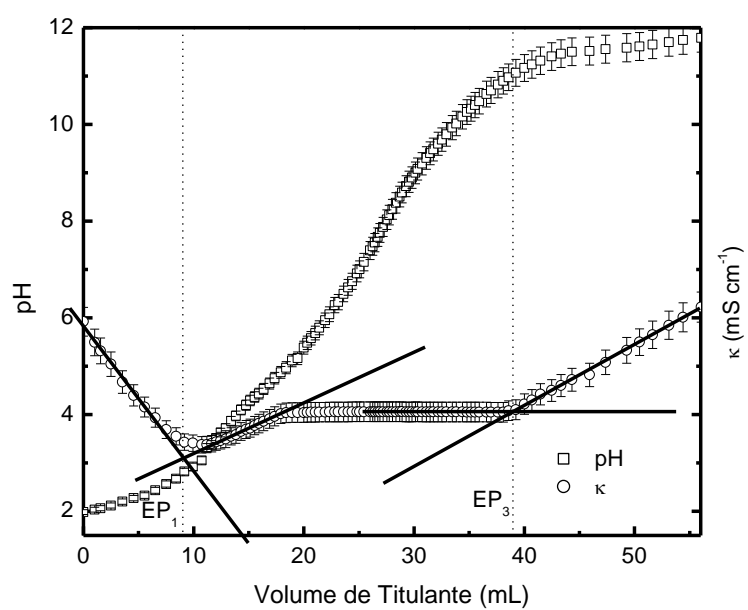
Amostra Co1



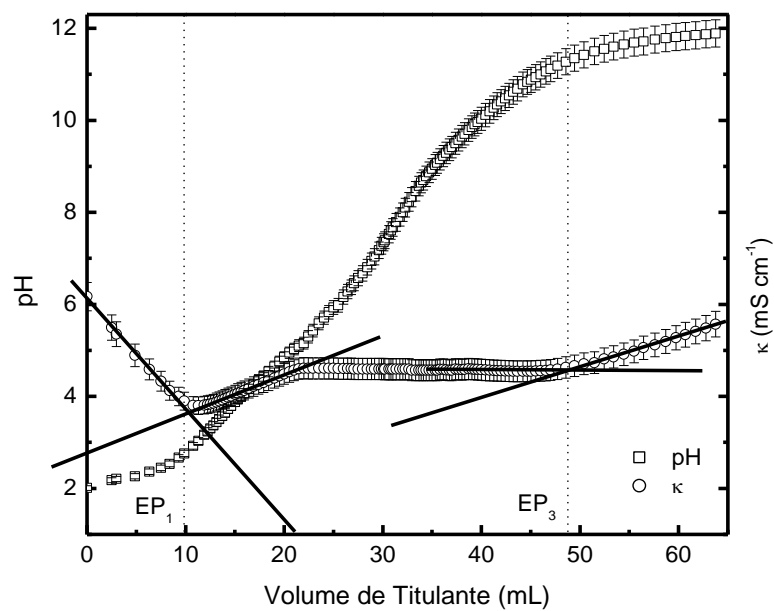
Amostra Co2



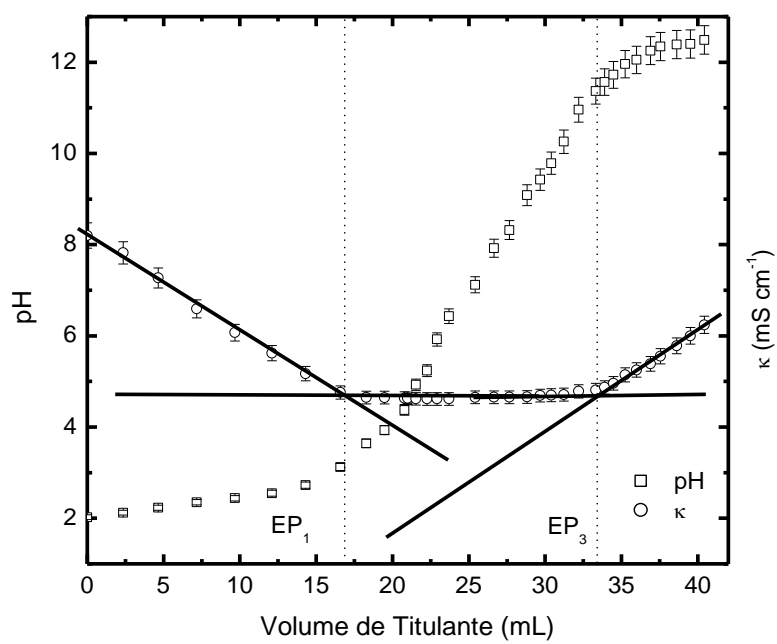
Amostra Co3**Amostra Co4**

Amostra Co5**Amostra Mn1**

Amostra Mn2



Amostra Cu



Amostra Fe